

제12회 고려청자학술세미나

청자의 발색특성

2010. 8. 13.

강진청자박물관



제12회 고려청자학술세미나

청자의 발색특성

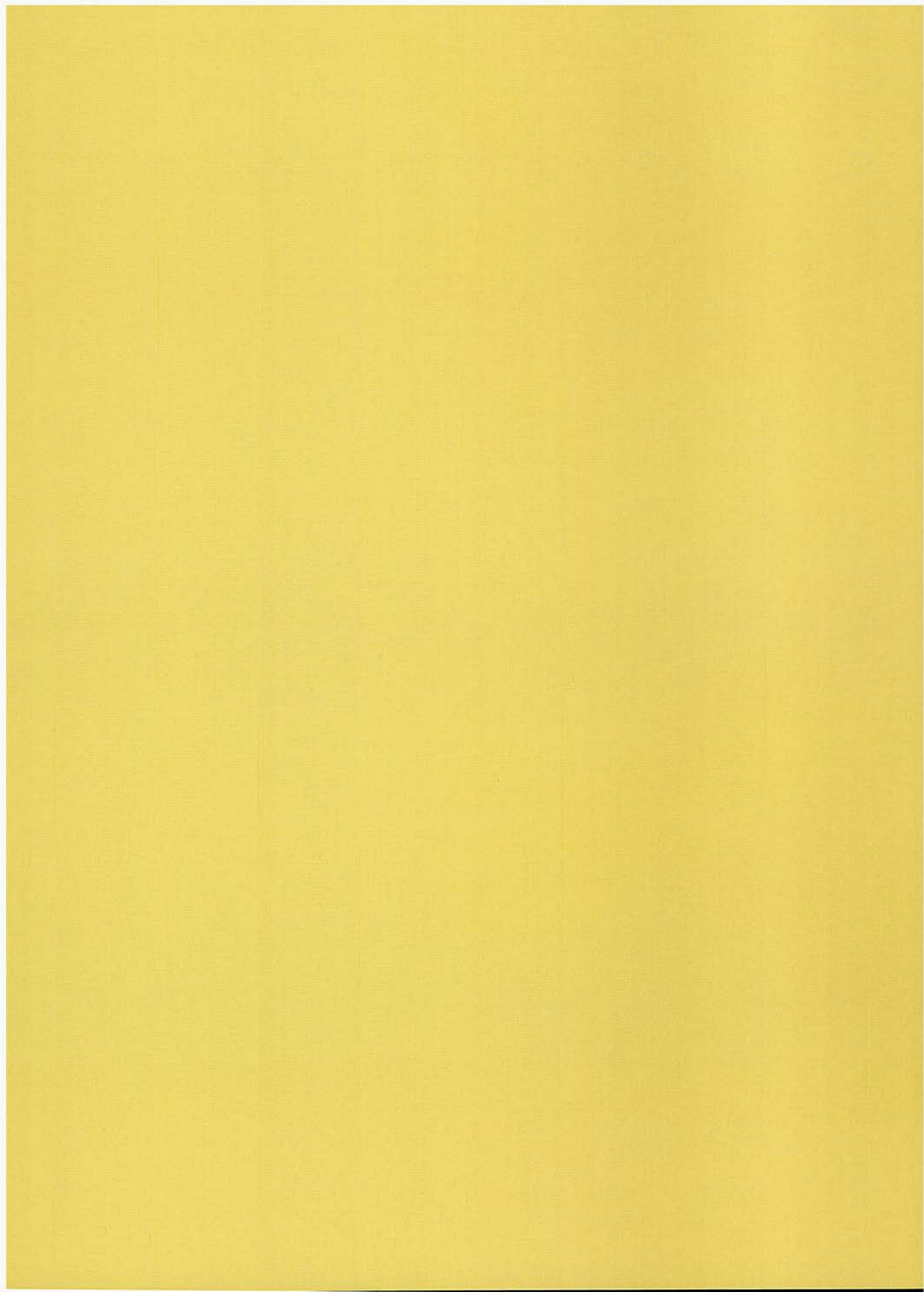
일 시 : 2010. 8. 13(金) 14:00 ~ 16:40

장 소 : 강진청자박물관 시청각실



목 차

- 14:00 ~ 14:10 **개 회** (사회 : 이종호 / 한국생산기술연구원)
- 14:10 ~ 14:45 **고려청자의 가마구조와 색상변화**
강경인 / 단국대학교
- 14:45 ~ 15:20 **청자의 발색에 미치는 소재와 소성분위기의 영향**
피재환 / 한국세라믹기술원
- 15:20 ~ 15:30 **휴 식**
- 15:30 ~ 16:40 **청자의 발색기구 해명**
Atsunori Shiraishi / Saga Ceramics Research Laboratory
(통역 : 김주영 / 광주광역시 전략산업진흥원)
- 16:40 **폐 회**



고려청자의 가마구조와 색상변화

姜景仁(단국대학교)

I. 머리말

고려시대 청자가마터의 발굴성과 및 그와 관련된 연구자료를 통해 가마터가 위치하는 지역에 따라 가마구조를 중심으로 고려청자의 생산기술 및 출토품 등의 변화양상을 볼 수 있다.¹⁾ 고려청자의 발생과 전개에서 청자를 생산하였던 가마는 축요방식에 따라 크게 벽돌로 축조한 전축요(塼築窯)와 진흙으로 축조한 토축요(土築窯)로 크게 구분되고, 축요방식과 연계되어 가마규모에서도 커다란 차이가 있다. 축요방식과 가마규모에 따른 고려청자의 가마터는 한반도에서 중서부와 남서부지역으로 크게 나누어 위치한다.²⁾

고려초기에 중서부와 남서부지역에서 모두 청자를 생산하였고, 가마운영에 따른 청자이외의 생산된 도자기의 종류에서 지역에 따라 차이를 보인다. 고려청자의 가마구조 및 청자이외에 생산된 도자기의 양상은 생산기술의 변화 등 수요층에 따른 다양한 고려시대 도자기의 제작배경과 연관되어 있을 것이다. 특히 축요방식에 따른 가마규모는 단위생산량에서만 아니라 지역적으로 제작기술의 수준 및 생산된 청자의 품질에도 영향을 주었을 것이다. 중서부와 남서부지역의 가마터에서 출토된 청자는 가마구조에 따라 두드러진 색상변화로 명확히 구분되는 경향을 보인다.

과학기술적으로 도자기의 가마구조는 번조기술과 더불어 색상을 비롯한 도자기의 품질에 직접적으로 영향을 주는 기술적 요건으로 작용한다. 발굴조사에서 출토된 고려청자를 대상으로 색상과 관련된 청자의 제작기술을 규명하려는 과학적 접근도 이루어

1) 한성옥 외 9명, 『高麗陶器新論』(學研文化社, 2009).

2) 李鐘珉, 「韓半島初期青磁の分類と編年」, 『東洋陶磁』(東洋陶磁學會, 2004-2005), pp.87-113.; 『韓國의 初期青磁研究』(弘益大學校 大學院 博士論文, 2002).

어지고 있다.³⁾ 이러한 과학기술적 내용 등을 통해 고려청자의 가마구조와 연관된 청자의 색상변화에 대해 살펴볼 수 있을 것이다.

본 글은 청자가마터의 학술조사 및 관련 연구를 토대로 고려청자의 가마구조와 색상변화에 대해 과학적 연구방법으로 규명하고자 한 것이다. 가마터에 대한 학술조사 및 가마터의 청자에 대해 과학적 분석연구가 이루어진 초기청자의 가마를 대상으로 청자의 기술적 특성을 살펴보았고, 청자의 색상변화를 가마구조의 차이에 따른 번조 기술의 요건에서 살펴볼 수 있었다.

Ⅱ. 청자가마터 및 출토품

고려청자의 발생과 전개에서 전축요와 토축요는 그림 1과 같이 가마터의 위치를 달리하고 있는 것으로 조사되었다. 고려시대 청자가마터의 학술조사와 더불어 출토유물의 과학적 분석이 이루어진 가마터는 경기도 용인 서리와 시흥 방산동, 전남의 강진 삼흥리와 해남 신덕리에 위치한다.

중서부지역의 전축요는 일반적으로 약 40m의 길이에 200cm 내외의 폭을 갖고, 남서부지역의 토축요는 소형의 경우 10m, 규모가 크더라도 20m를 넘는 예가 적으며 폭도 120~140cm 정도이다. 중서부지역에서는 백자를 부수적으로 생산하거나 백자만을 전문적으로 제작한 가마가 별도로 존재하였고, 남서부지역에서는 흑유자기가 부수적으로 생산된 것이다. 연구대상의 청자가마터에 주요 특징을 표1에 기재하였고, 청자가마터와 출토품에 대한 개략적인 특징은 각각의 가마터로 구분하여 살펴보았다.

3) 龍仁市·龍仁文化院·麗州大學, 『龍仁 西里 高麗白磁窯址 陶片分析 研究報告書』(2004). ; 高慶信, 『韓國における青磁の傳統技術と近代的發展』, 『東洋陶磁』(東洋陶磁學會, 1997), pp.81-90. 姜景仁, 『康津 三興里窯址 A, B, D地區 土器·青磁의 科學的 分析研究』, 『康津三興里窯址 I』(湖南文化財研究院, 2004), pp.375-432.



● 전축요

1. 황해 봉천군 봉암리요지
2. 황해 봉천군 원산리요지
3. 경기 고양시 원흥리요지
4. 경기 양주군 부곡리요지
5. 경기 시흥시 방산동요지
6. 경기 용인시 서리요지
7. 경기 여주군 중암리요지
8. 충북 서산시 오사리요지
9. 전북 진안군 도동리요지
10. 대구 동구 진인동요지

○ 토축요

11. 경북 칠곡군 창평리요지
12. 전북 고창군 용계리요지
13. 전남 해남군 신덕리요지
14. 전남 강진군 용운리·삼흥리요지
15. 전남 장흥군 풍길리요지
16. 전남 고흥군 운대리요지

그림 1. 초기고려청자의 전축요와 토축요의 분포도⁴⁾

표 1. 연구대상인 청자가마터의 특징

구분	용인 서리(중덕)	시흥 방산동	강진 삼흥리(D지구)	해남 신덕리
학술조사	발굴조사	발굴조사	발굴조사	지표조사
축요방식	전축요→토축요	전축요	토축요(소형)	토축요
가마 규모	최초	전축요: 길이40m, 폭180cm 토축요: 길이83m, 폭120cm	길이39.1m, 폭222~225cm	-
	최후	-	길이35.8m, 폭90~95cm	길이7~9.5m, 폭110cm
가마종류	청자→백자	청자·백자	청자	청자

1. 용인 서리 가마터

용인 서리 가마터는 중덕과 상반지역에 위치하며, 고려시대 초기로부터 중기의 일부에 걸쳐 주로 백자와 소수의 청자를 생산하였던 곳이다.⁵⁾ 중덕 가마터의 발굴조사에서는 가마의 구조와 규모, 축요방식과 전개과정, 퇴적층과 출토유물의 양식변화 등

4) 大阪市立東洋陶磁美術館, 『高麗青磁の誕生』(2004).

5) 三星美術文化財團·湖岩美術館, 『龍仁西里高麗白磁窯 發掘調査報告書』(1987). ; 湖岩美術館, 『龍仁西里高麗白磁窯 發掘調査報告書Ⅱ』(2003).

가 밝혀지지 않아 정확히 알 수 없다. 청자의 색상은 대체적으로 회색의 태토에 청색에서 녹색의 짙은 유색을 띠고 있다. 이 가마터에서 청자는 갑변과 상변이 공존하는 양상을 보이고, 완이나 광구병, 소형호 등에서 초벌구이의 도편이 확인된다.



사진 3. 강진 삼흥리 가마 및 출토품

4. 해남 신덕리 가마터

해남 신덕리에 위치한 가마터는 다수의 초기청자가마가 집단적으로 분포하고 있는 지역적인 특징을 보인다.⁸⁾ 출토유물을 통해 청자, 흑유자기, 도기를 동반하는 가마가 많이 위치하고 있음을 알 수 있다. 이들 가마터는 수많은 가마유적에 비해 발굴조사의 예가 없으나 가마구조는 강진지역과 유사한 소형토축요로 추정되고 있다.⁹⁾

신덕리 가마터에서 출토되는 청자는 해무리굽의 완을 제외하고, 거친 태토 및 불안정한 유층 등에 따라 대부분 조질계통으로 분류되는 청자이다. 청자의 태토와 유색 등이 상대적으로 양호한 해무리굽의 완은 1점씩 갑변을 하였고, 대부분의 청자는 포개구이 방식의 번조와 더불어 거친 태토로 품질이 상대적으로 떨어진다. 지표조사의 결과에 따르면 대부분의 가마터에서 초벌구이 도편이 출토되지 않은 것으로 보고되어 있다.

8) 木浦大學校博物館, 『海南의 靑磁窯址』(2002).

9) 李種珉, 「11-12世紀 粗質靑磁의 系統과 編年」, 『美術史學 18』(韓國美術史教育學會, 2004), pp.151-152.



사진 4. 해남 신덕리 가마터 출토품

Ⅲ. 청자의 기술적 특성

연구대상의 가마터에서 출토된 청자의 과학적 분석결과는 태토 및 유약의 화학조성으로 나타낸 표 2, 3과 같고, 가마터 및 종류에 따라 평균치를 게재하였다. 고려청자에 대한 과학적 분석결과를 토대로 청자의 기술적 특성에 대해 살펴보았다.¹⁰⁾

1. 용인 서리의 청자

용인 서리 중덕가마터의 I, II기층에서 출토된 청자는 백자와 비교하면 명확하게 색상을 달리하고 있다. 청자와 백자는 태토 및 유약에 함유된 산화철, 산화티타늄 등 발색과 관련된 화학적인 특성에서도 명확히 차이를 보인다. 또한 청자는 태토의 주성분만이 아니라 모든 미량원소의 함량이 백자와 매우 다른 특성을 지니고 있다. 이는 중덕가마터의 운영초기부터 청자와 백자생산에서 의도적으로 각각 다른 원료를 사용하여 구분하여 제작되었음을 보여준다.

같은 요업구조에서 생산되었으리라고 추정되는 I, II기층에서도 청자는 색상과 관련된 착색금속성분에서 약간의 차이를 보인다. 즉, II기층의 청자에 함유된 착색금속성분의 분석결과는 불안정한 양상을 보이고 있는데 이것은 아마도 이 단계의 도자기생

10) 龍仁市, 龍仁文化院, 麗州大學, 「龍仁 西里 高麗白磁窯址 陶片分析 研究報告書」(2004), pp.51-106. ; 姜景仁, 「始興 芳山洞 窯址出土 窯業製品의 技術의研究」, 「始興 芳山洞 陶器窯址發 掘調査報告書」(海剛陶磁美術館·京畿道始興市, 2004), pp.175-182. ; 姜景仁, 「康津 三興里窯址 A, B, D 地區 土器·青磁의 科學的 分析研究」, 「康津三興里窯址 I」(湖南文化財研究院, 2004), pp.375-432. ; 姜景仁, 「海南地域에서 出土된 青磁의 技術의인 考察」, 「博物館年報 第11号」(木浦大學校博物館, 2002), pp.39-56.

산이 청자에서 백자로 생산품이 이행했던 사실과 무관하지 않을까 생각된다.¹¹⁾

중덕가마터 청자와 백자의 생산에서 시대의 흐름에 따라 청자에서 백자로 전환되고, 백자의 품질도 점차 떨어지는 이유는 도자기의 기술적 측면에서 양질원료의 고갈에 따른 수급문제 및 가마구조 등을 중심으로 생산기술의 변화에 영향을 받은 것이라고 할 수 있다. 그리고 청자와 백자의 형식학적 분석에서도 I, II기층과 III, IV기층사이 에 하나의 획을 그을 수 있는 도자기생산에 변화가 있었음을 알게 해주고 있다.¹²⁾

2. 시흥 방산동의 청자

시흥 방산동 가마터에서 생산된 청자와 백자는 태토 및 유약의 조성과 더불어 색상과 관련된 착색금속성분의 함량이 뚜렷이 다른 각각의 태토와 유약을 사용하여 제작되었다. 더불어 청자는 백자와 사용원료의 종류도 명확히 구분하여 제작된 도자기이다. 이 가마터에서 청자와 백자는 태토와 유약조성을 토대로 살펴보면, 청자유약은 산화칼슘을 공급원인 주원료에 청자의 태토원료를 혼합하였고, 백자유약은 산화칼슘의 공급원인 주원료에 백자의 태토원료를 혼합한 유약제조의 기술양상을 유추해 보는 것이 가능하다.¹³⁾ 따라서 청자는 백자보다 착색금속산화물의 함량이 높은 원료를 태토와 유약제조에 사용됨으로써 짙은 색상을 띠게 된 것이다.

외관상 현저하게 다른 색상의 청자들은 태토와 유약조성에서 거의 유사한 기술적 특성을 지니고 있다. 이는 도자기의 번조분위기에 따라 현저하게 발색특성이 달라진다는 내용에 따라 방산동 가마터의 불안정한 번조기술과 관련된 것으로 보인다.¹⁴⁾ 시흥 방산동 청자의 생산에서 의도적으로 원료를 구분하여 사용하였고, 이른 시기에서 늦은 시기로 갈수록 품질이 떨어지는 양상은 용인 서리 중덕가마터의 청자와 백자에서 보이는 특성과 유사성을 갖는다.

3. 강진 삼흥리의 청자

강진 삼흥리 가마터의 청자는 청자완의 내저와 굽에 따른 형식적인 차이로 청자에

11) 湖岩美術館, 『龍仁 西里 高麗白磁窯址 發掘調查報告書Ⅱ』(2003), p.189.

12) 중덕 가마터의 고고학적 층위에서 출토되는 유물에서 백자와 청자의 비율은 각각의 퇴적층위에 따라 분명히 변화한 추이를 볼 수 있다. I, II기층에서는 청자에서 백자로 점차 전환된 양상을 보이고, III, IV기층에서는 완전히 백자로 전환된 양상이다.

13) 金奎湖 外 4人, 『始興 芳山洞가마터에서 出土된 靑磁와 白磁에 對한 科學技術的 研究』, 『芳山大窯』(海剛陶磁美術館, 2001), pp.348-349.

14) 內藤 匡, 『新訂 古陶磁の科學』(雄山閣, 1986), pp.29-35.

따라 제작시기가 약간 다른 것으로 보고 있다. 그러나 이 가마터의 청자는 안정적인 태토와 유약조성을 보이고, 형식분류를 기준으로 한 제작시기에 따른 기술적 특성차이는 없는 것으로 확인되었다.

발굴조사에서 초별구이로 추정되는 도편이 출토되었고, 광물분석을 통해 석영, 장석, 견운모, 점토광물을 포함하는 원료로 제작된 초별구이단계에서 폐기된 기물이었음을 알 수 있었다. 청자는 대부분 석영, 물라이트(mullite)와 더불어 석영의 고온전이(高溫轉移) 광물인 크리스토팔라이트(cristoballite)로 구성된 태토의 특징을 보인다. 청자태토에서 크리스토팔라이트의 광물존재는 같은 삼흥리의 도기에서도 확인된 바 있어서 이 지역에서 생산된 도기 및 청자의 번조기술과 관련된 것으로 생각된다. 청자는 모두 동일한 라임(lime)계열의 유약을 제조하여 사용하였고, 청자완 및 발의 기종에 따라 유약조성에서 산화철, 산화티타늄, 산화망간인 착색금속산화물의 총 함량만을 달리하고 있다.

삼흥리요지(D지구) 2점의 청자완과 발은 모든 청자와 유약조성이 같지만, 태토조성에서 대부분의 청자와 다른 양상을 보인다. 이러한 태토조성의 차이는 청자의 외관적인 상태에서 유층에 발생한 균열의 발생유무와 관련성을 보이고, 태토조성이 다른 2점의 청자에서만 유층에 균열이 없다. 따라서 삼흥리 가마터에서는 청자의 사용원료를 포함하여 태토제조 기술에 변화가 부분적으로 모색되었고, 그로 인해 유층에 균열이 없는 청자도 생산이 가능하였던 것으로 보인다. 또한 초별구이의 흔적, 갑발의 사용유무 등 제조기술의 다양한 변화양상 등을 볼 수 있다.

4. 해남 신덕리의 청자

해남 신덕리 가마터의 청자는 발굴조사가 아니라 여러 곳에 위치한 다수의 가마에서 수습된 청자를 대상으로 과학적 분석이 이루어졌다. 특징적으로 청자태토는 석영과 물라이트로 구성되어 있고, 청자에 따라 석영의 고온전이 광물인 크리스토팔라이트의 존재유무가 다르다. 청자의 태토에서 크리스토팔라이트광물의 존재유무는 인접한 해남 진산리 17호와 앞서 살펴본 강진 삼흥리 가마터의 청자에서도 확인되고 있다. 신덕리 청자는 여러 가마터에서 수습된 양상을 반영하듯 태토조성에서 산성성분의 함량변화가 매우 크고, 산성성분의 함량변화는 태토를 구성하고 있는 크리스토팔라이트 광물의 존재양상과 일치하지 않는다.¹⁵⁾

15) 태토조성에서 산성성분의 비율은 주로 원료광물인 석영의 함량에 크게 영향을 받고, 동일한 소성조건이라면 산성성분의 비율이 높을수록 석영에서 Cristoballite로 고온전이 광물이 많아지게 된다.

신덕리 가마터에서 일부 해무리굽 완을 제외한 대부분의 청자는 조질청자로 구분된다. 이 지역의 청자는 채취된 원료를 그대로 사용하였거나 태토제조의 기술차이에 영향을 받은 것이라 할 수 있고, 넓은 범위의 태토조성의 특성을 지니고 있다. 그리고 유층의 투명성, 두께 및 색상 등의 다양한 변화를 통해 불안정한 제작기술의 양상을 보여준다.

청자태토와 유약의 다양한 제조기술의 변화와 더불어 해무리굽 완은 갑발을 사용하고, 대부분의 청자는 포개구이 방식의 번조를 채택하여 청자의 생산기술에 따라 조질과 양질속성을 지닌 품질분화가 가능한 청자의 생산을 하였던 것으로 이해된다. 이러한 청자의 생산기술에 대한 양상은 신덕리의 각 가마터에 따라 달라진 것이 아니고, 신덕리의 모든 초기청자의 가마터에서 나타나는 일반적인 현상으로 생각된다.

표 2. 고려청자 태토의 화학조성

구 분		화학조성 (%)									
가마터 및 유형	시편수	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
용인 서리 중덕 I 기층	5	73.90	17.44	2.70	0.92	0.38	1.06	2.61	0.94	0.02	0.02
용인 서리 중덕 II 기층	3	75.29	16.40	2.26	0.68	0.28	1.20	3.19	0.65	0.02	0.02
시흥 방산동	3	75.82	15.85	1.97	0.74	0.59	0.94	3.16	0.68	0.03	0.03
강진 삼흥리 해무리굽 청자완	11	73.25	19.64	2.69	0.65	0.32	0.30	2.19	0.93	0.02	0.01
강진 삼흥리 퇴화해무리굽 청자완	3	73.06	18.70	2.86	0.58	0.47	0.71	2.78	0.79	0.02	0.03
강진 삼흥리 청자발	8	72.75	19.43	2.81	0.64	0.33	0.49	2.66	0.86	0.02	0.02
해남 신덕리 D지구	10	75.60	17.10	2.45	0.23	0.70	0.66	2.39	0.85	0.02	0.02
해남 신덕리 G지구	3	74.26	18.10	2.42	0.34	0.70	0.63	2.72	0.80	0.02	0.02
해남 신덕리 K지구	2	73.96	19.46	2.02	0.25	0.63	0.35	2.53	0.78	0.02	0.02

표 3. 고려청자 유약의 화학조성

구 분		화학조성 (%)									
가마터 및 유형	시편수	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
용인 서리 중덕 I 기층	5	57.32	13.69	2.37	3.57	15.24	2.51	1.75	0.97	1.62	0.95
용인 서리 중덕 II 기층	3	61.40	14.62	2.39	3.83	9.77	2.31	2.44	0.79	1.66	0.80
시흥 방산동	3	59.50	13.56	2.17	1.48	16.95	1.59	1.80	0.93	1.26	0.65
강진 삼흥리 해무리굽 청자완	11	58.92	13.20	2.61	1.37	14.35	2.31	2.54	0.92	2.33	1.45
강진 삼흥리 퇴화해무리굽 청자완	3	58.73	13.45	2.20	2.14	14.91	1.78	2.92	0.72	1.97	1.14
강진 삼흥리 청자발	8	58.80	13.52	2.22	2.06	14.99	1.99	2.76	0.56	2.24	0.85
해남 신덕리 D지구	10	55.35	12.97	2.04	3.07	20.69	1.58	2.05	1.04	0.52	0.69
해남 신덕리 G지구	3	57.78	13.97	2.80	2.79	16.73	1.21	2.50	1.11	0.35	0.77
해남 신덕리 K지구	2	54.51	14.08	2.72	2.92	20.97	1.28	1.66	1.01	0.30	0.57

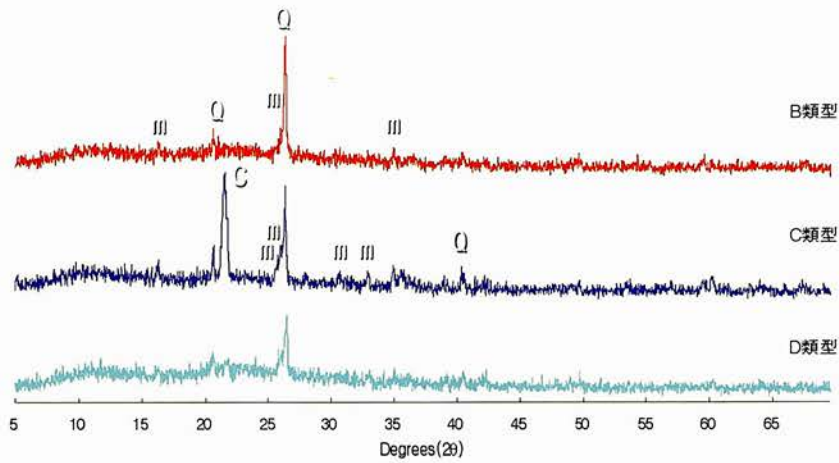


그림 2. 고려청자 태토의 X-선회절유형 (Q: 석영, m: 물라이트, C: 크리스토팔라이트)

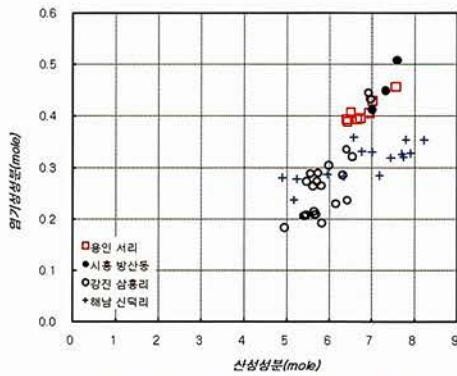


그림 3. 고려청자의 태토조성

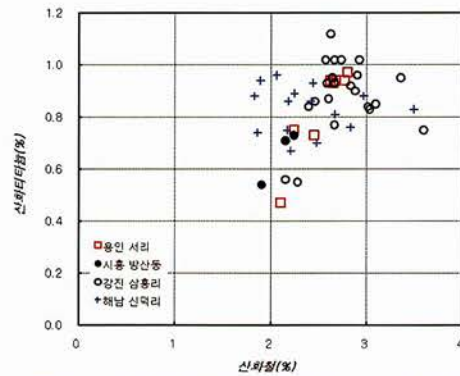


그림 4. 청자태토의 산화철과 산화티타늄

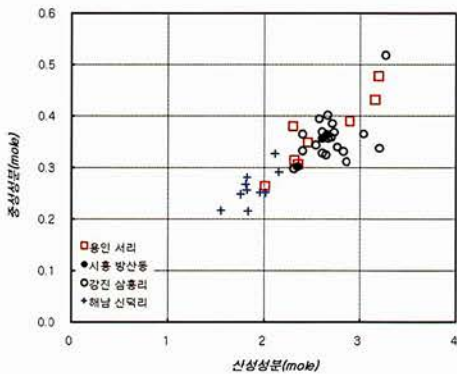


그림 5. 고려청자의 유약조성

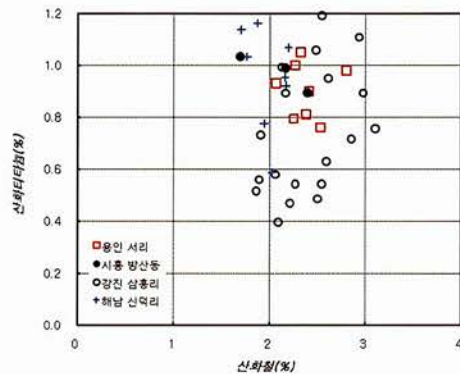


그림 6. 청자유약의 산화철과 산화티타늄

IV. 가마구조와 색상

초기청자는 가마구조 또는 지역에 따라 부분적으로 태토조성을 달리하고 있다. 토축요인 강진 삼흥리 청자를 중심으로 보면 전축요인 용인 서리와 시흥 방산동의 청자는 높은 산성과 염기성성분의 비율을 갖는 태토조성을 보인다. 또한 해남 신덕리 청자는 산성성분의 비율변화가 커서 명확히 규정할 수는 없지만, 대체적으로 전축요의 청자보다는 염기성성분이 적은 경향을 지니고 있다. 결과적으로 가마구조에 따라 태토조성에 차이가 있고, 태토조성과 연계되어 자화되는 온도범위도 다소 달랐던 것으로 이해된다. 토축요보다 전축요의 청자가 상대적으로 낮은 내화도의 특성을 보인다.

청자는 지역과 축요방식에 따른 가마구조에 관계없이 대체적으로 산화철 1.8~3%, 산화티타늄 0.6~1.1%가 함유된 2차점토를 주원료로 사용한 태토 및 산화철 1.5~3%, 산화티타늄 0.5~1.2%, 산화칼슘 13~20%가 함유된 lime계열의 유약으로 제작되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 청자의 제작기술은 크게 변화없이 오랜 기간 지속되어 온 것으로 보인다. 청자의 태토 및 유약조성에 따라 청자의 색상은 태토와 유약에 함유된 산화철만이 아니라 산화티타늄의 성분에 의해 화학적으로 발색된 것임을 알 수 있다.¹⁶⁾

이러한 초기청자는 태토와 유약에 함유된 착색금속산화물이 일정한 범위에 놓여있지만, 중서부 지역과 남서부 지역의 가마구조에 따라 시각적으로 구분되는 색상차이를 보인다. 청자와 같이 산화철 및 산화티타늄에 의해 발색되는 도자기는 번조분위기를 중심으로 번조조건에 커다란 영향을 받아 색상을 달리하게 된다. 따라서 초기청자의 색상차이에 대한 발색조건은 태토와 유약에 함유된 산화철 및 산화티타늄의 화학적 발색이외에 가마구조와 연계되는 번조기술의 측면에서도 살펴볼 수 있을 것이다. 실제 가마규모가 적은 토축요의 청자는 양호한 환원분위기에서 발색되는 회색의 태토와 녹청색의 유층이고, 가마규모가 커다란 전축요의 청자는 환원보다 중성 또는 산화분위기에 치우친 경향의 발색으로 태토의 회갈색과 유층의 녹갈색을 띠고 있다.

16) Prudence M. Rice, 『Pottery Analysis』 (The University of Chicago Press, 1987), p.336.



사진 5. 토축요와 전축요에 따른 고려청자의 태토 및 유색변화

재가열에 의한 번조온도의 분석결과에 따르면 전축요와 토축요의 청자는 모두 $1180 \pm 20^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도에서 번조된 것으로 추정된 바 있다.¹⁷⁾ 이는 청자가 생산지역 및 축요방식, 요규모의 커다란 차이에도 불구하고 비교적 일정하게 온도를 조절할 수 있는 번조기술에 의해 제작되었음을 알 수 있게 해 준다. 그러나 산화철의 철이온 비율에 따른 환원도는 전축요의 청자가 15~29%, 토축요의 청자가 62~74%로 크게 차이가 있다.¹⁸⁾ 단편적인 청자의 번조분위기에 대한 분석결과이지만, 축요방식과 관련된 가마규모에 따라 번조분위기에는 커다란 차이가 있음을 볼 수 있다. 초기청자의 가마터에서 작은 규모의 가마가 용이한 번조분위기의 조절을 통해 양호한 색상의 청자를 생산하는데 유용한 가마구조라는 사실을 알게 해 준다. 이는 용인 서리 가마터에서 백자가 40m의 전축요에서 83m의 토축요로 가마규모가 커지는 가마구조의 전환과 관련되어 백자의 품질이 떨어지는 양상변화에서도 인식된다.

가마구조는 청자의 태토를 구성하고 있는 광물종류를 통해 번조시간에도 영향을 주었던 것으로 보인다. 가마규모가 커다란 전축요에서 생산된 용인 서리와 시흥 방산동의 청자는 석영과 몰라이트만으로 구성되어 있고, 토축요에서 생산된 강진 삼흥리와 해남 신덕리의 청자는 석영과 몰라이트이외에도 대체적으로 크리스토팔라이트광물이 존재한다는 것이다. 앞서 살펴본 가마규모에 관계없이 유사하다는 번조온도의 조건을 보면, 태토에서 확인된 광물종류의 차이는 번조시간과 밀접하게 관련된 청자의 특성

17) 方炳善, 「韓國 陶磁製作 技術研究」, 『講座美術史 23号』(韓國佛教美術私學會, 2004), pp.355-356.
; 姜景仁, 「全南地域에서 出土된 古代 陶磁器의 胎土組成과 燒成溫度」, 『保存科學會誌 通卷 第7号』(韓國文化財保存科學會, 1997), pp.25-29.

18) 前掲註17 方炳善, ; 産業資源部, 「傳統陶磁器의 技術開發」(2000), p.30.

이라 할 수 있다.¹⁹⁾

여기에서 작은 규모의 가마는 커다란 가마보다 짧은 시간에 번조온도를 높이는 것이 가능하지만, 실제 번조에서 짧은 시간에 온도를 올리는 번조방법은 도자기제품에 많은 결점을 발생시킨다.²⁰⁾ 당시에 도기 가마규모에 따라 시간을 달리하여 번조하는 기술이 적용되었을 것으로 보인다. 특히 중서부 지역보다 남서부 지역에서 축조된 소형의 청자가마는 짧은 시간에 번조가 이루어지면, 번조온도가 급격히 상승하여 가마내의 온도분포가 불안정하므로 충분한 환원분위기로 전환과 더불어 오랜 번조시간으로 가마내 온도분포를 안정시키는 번조기술이 필수적이었을 것이다.²¹⁾ 이는 강진 삼흥리 가마터에서 발굴조사된 도기가마와 비슷한 소형의 가마규모이지만, 번조온도의 현저한 차이를 반영하는 연질과 경질도기가 생산된 양상으로도 유추해 볼 수 있다.



사진 6. 강진 삼흥리 도기가마와 출토품인 연질 및 경질도기

따라서 작은 규모의 가마구조와 효율적인 번조조건 등은 우수한 고려청자의 발색을 모색할 수 있는 번조기술이었을 것이다. 더불어 소형인 토축요의 축조와 작은 가마규모에 따른 안정된 번조기술에 의해 비교적 일정한 청자색상을 유지할 수 있었던 것으로 보인다.

19) 일반적으로 번조조건과 관련하여 도자기의 태토에서는 번조온도와 시간에 영향을 받아 원료광물인 석영이 크리스토팔라이트로 전이한다. 석영에서 크리스토팔라이트로 전이는 온도가 보다 높거나 같은 온도에서도 시간이 길면 길수록 많은 전이가 이루어지는 경향을 보인다.

20) 素木洋一, 『工業用陶磁器』(技報堂出版株式會社, 1969), pp.188-194.

21) 일반적으로 연소방식에서 완전연소는 탄소가 충분한 산소와 반응하여 이산화탄소를 생성시키고, 발열량이 높다. $C+O_2 \rightarrow CO_2+97,200cal/mol$. 반면 불완전연소는 산소가 부족하여 환원작용으로 일산화탄소를 생성시키고, 발열량이 낮다. $C+1/2O_2 \rightarrow CO+29,400cal/mol$. 결과적으로 충분한 환원번조에서는 산화번조보다 낮은 발열량으로 인해 번조시간이 길어지게 된다.

가마규모가 다른 가마구조는 가열에 따른 번조조건만이 아니라 냉각시간에도 영향을 주고, 냉각시간의 차이는 유층의 투명성을 달리하는 요건이 된다. 가마규모가 적으면 적을수록 냉각시간이 짧아지고, 짧은 냉각시간은 유층내에 결정성장이 억제되어 가시적으로 보다 투명한 유층이 형성될 수 있는 조건으로 작용한다.²²⁾ 결과적으로 초기청자의 가마터에서 규모가 다른 가마구조는 번조기술에 변화된 양상을 가져왔고, 번조기술의 변화는 가마구조가 다른 청자의 가마터에서 출토되는 각각의 청자에 그대로 내재되어 있는 것이다.

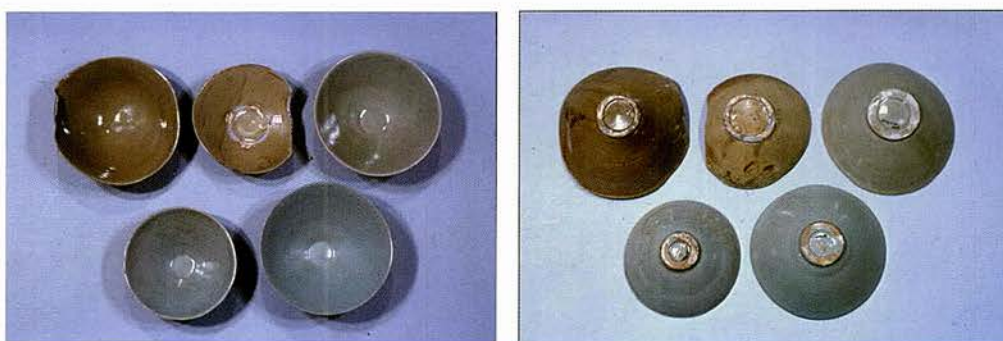


사진 7. 고려청자완의 형태 및 색상변화

V. 맺음말

고려청자의 발생과 전개에서 청자를 생산하였던 지역을 중심으로 청자의 가마구조 및 청자이외에 생산되었던 도자기의 종류를 달리하고 있음이 확인되었다. 가마터에서 출토된 청자를 통해 청자의 가마구조와 관련되어 청자의 색상변화를 볼 수 있다. 이러한 고려시대 초기청자의 가마터에 대한 학술조사 및 청자의 과학적 분석결과를 토대로 초기청자의 가마구조와 색상변화에 대한 관련성을 살펴볼 수 있었다.

고려청자는 태토와 유약에 함유된 산화철과 산화티타늄의 화학적 발색특성을 지닌 도자기이다. 중서부지역보다 남서부지역에 위치한 가마터의 청자가 보편적인 고려청자의 색상에 부합하는 발색을 보인다. 가마구조에 따른 청자의 색상차이에 관계없이 고려청자는 유사한 착색금속성분을 함유한 태토와 유약으로 제작되었고, 가마구조와

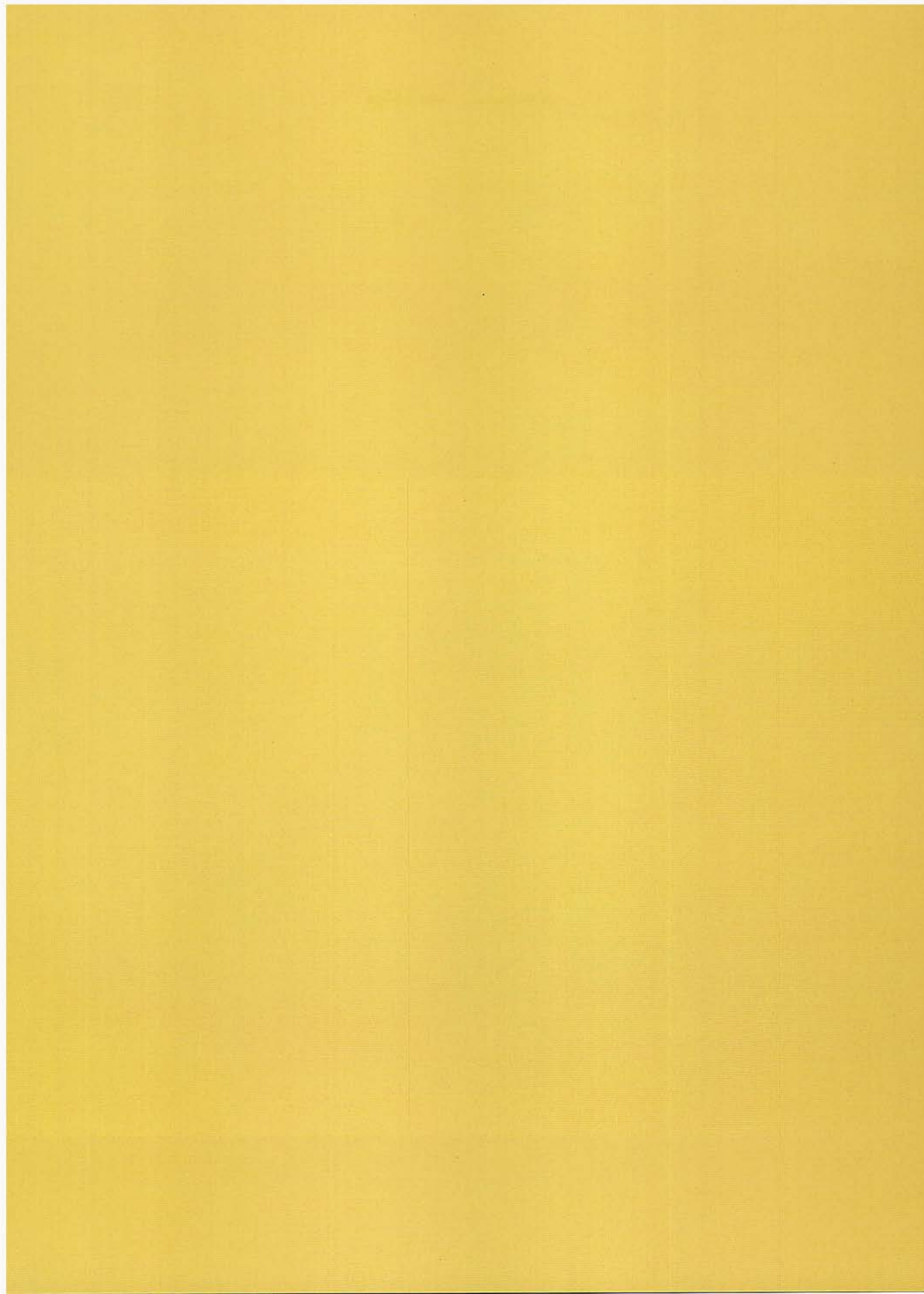
22) Pamela B. Vandiver, Louise A. Cort, Carol A. Handwerker, 「Variation in The Practice of Ceramic Technology in Different Cultures : A Composition of Korean and Chinese Celadon Glazes」, 『Ceramic and Civilization』 (American Ceramic Society, 1989), pp.347-378.

관련된 청자의 색상변화를 보이고 있다.

커다란 규모의 전축요는 양호한 청자발색이 가능한 환원분위기로 번조하는데 효율적이지 못하였던 가마구조였던 것으로 출토품의 청자색상을 통해 살펴볼 수 있었다. 반면 커다란 가마규모보다 작은 규모의 토축요는 환원분위기의 조절이 용이한 번조가 가능하였고, 충분한 환원분위기와 긴 시간의 번조기술을 적용하여 청자발색이 양호하게 되었다. 이러한 축요규모가 다른 가마구조는 특징적으로 번조시간과 분위기라는 번조기술에 커다란 변화를 가져왔고, 가마구조가 다른 지역에서 생산된 각각의 청자색상에 그대로 반영되어 있다.

초기청자의 발생과 전개과정에 있어서 축요방식과 관련된 가마구조는 번조기술과 생산된 청자의 색상에 커다란 영향을 주게 되었다. 가마규모를 작게 하는 축요방식이 양호한 색상의 고려청자를 생산하는데 유용한 가마구조이고, 효율적으로 번조가 가능하였을 것이다. 이는 고려시대 청자에서 초기이후 시간의 흐름에 따라 커다란 규모의 가마구조가 점차 사라지고, 작은 규모의 가마구조는 계속 이어지는 생산기술의 변화 양상과도 부합한다.

일찍이 고려청자는 철분의 환원염에 의한 청록색의 자기라고 한 정의도 있다. 고려청자의 가마구조와 색상변화에 대한 내용을 통해서 고려청자의 발생과 전개에 따른 기술적 변화양상 및 고려청자의 색상변화를 이해하는데 도움이 되었으면 한다.





청자 발색에 미치는 소재(소지, 유약)와 소성 분위기의 영향

피재환, 최효성, 유재형, 강경인, 조우석, 김경자

Jae-Hwan Pee¹, Hyo-Seong Choi¹, Gyeong-In Gang², Jae-Hyoung Yoo³,
Woo-Seok Cho¹, and Gyeong-Ja Kim¹

¹ *Whiteware Ceramic Center, KICET, Korea*

² *Dankook University, Korea*

³ *Haegang Koryo-Celadon, Korea*

1. 서론

우리는 흔히 “고려청자가 세계적인다”라고 하면서 청자의 비색, 상감기법 및 곡선의 아름다움을 그 근거로 말하고 있다. 그런데 고려청자가 세계적인다는 것에 대하여 문화 예술적 분야만을 언급할 것이 아니라 다음과 같이 세계적인이었던 기술들을 알아보고 고려해 보아야 한다고 생각한다.

첫째, 고려시대에 청자를 만들 때 한반도에서 채굴되는 아무 원료나 사용하여 청자가 탄생되었던 것은 아니다. 즉 고려청자의 비색이 환원소성 후에 발현 되기 위해서는 청자에 필요한 소재(소지와 유약)가 선별적으로 정제되어 사용되어야 한다. 특히 12세기 고려청자에는 다양한 음·양각이나 상감기법을 적용한 것들이 많다. 이러한 기법들이 돋보이기 위해서는 유약 투명도가 높아야 한다. 고온 용융 후에 유약의 투명도를 높이기 위해서는 조성 개발이 필요하다. 이 시기에 이러한 기술들을 실현하기 위해서는 원료를 선별 및 정제하는 기술이 필수적이었고 그 당시에 이것이 실현 되었다는 점은 세계적인 기술을 보유했다는 근거로 제시할 수 있다.

두번째는 고려청자를 만들기 위해서는 1200℃ 이상의 고온에서 소성을 해야 하고 환원분위기까지 조성해야 한다. 고온 소성을 위해서 원료인 장작을 많이 연소시킨다고 해서 온도가 올라가는 것은 아니다. 즉 고온 소성이 가능한 등요(登窯) 개발이 중요하다. 이 시기에 1200℃ 이상의 고온 소성이 가능한 등요가 구축되어 활용되었다는 점이 바로 세계적인 기술인 것이다. 12세기 당시 유럽에는 자기를 소성할 가마와 기술이 없었다는 점을 생각하면 이는 실로 대단하다. 이외에도 청자가 세계적 기술에 의해 탄생되었다는 근거들 중에는 진사안료를 중국보다 먼저 청자에 융합시켰다는 점과 건축자재인 기와를 생산했다는 점들을 들 수 있다.

이렇듯 고려청자는 예술적인 면뿐만 아니라 기술적인 면에서도 그 당시 세계 최고였다고 말할 수 있을 것이다. 하지만 고려청자의 세계적 우수성을 자부하는 우리나라에서조차도 청자에 대한 과학적 기술적 정의를 명확하게 해놓은 서적을 찾기가 힘들다. 사전류를 예로 보더라도, 국어사전에서는 청자를 “푸른 빛깔의 자기”로만 정의하였고, 부속설명으로 “자기의 몸을 이루는 흙과 잿물에 포함된 철의 성분이 환원염(還元焰)이기 때문에 푸른빛을 띤다”라고 하였다. 한자사전에서는 “철분이 들어 있는 청록색의 유약을 입힌 자기”라고만 하고 있다. 이렇듯 청자에 대한 과학적, 기술적 정의가 명확하지 않을 뿐만 아니라 특히 청자 소지 및 유약에 대한 정의는 전무하다고 할 수 있다. 이는 백과사전이라고 해서 크게 다르지 않으며, 그나마 한자사전에서 청자유를 “3%의 철분을 함유하고 있어서 가마 속에서 환원하여 담록색이나 청색, 담황색(淡黃色)으로 되는 도자기의 잿물” 정도로 정의한 것이 유일하다.

사실 청자의 색상은 너무나 다양하여 청색, 청록색, 담록색, 담황색으로만 표현하기에는 부족함이 있다. 잘 알려진 바와 같이 서경(徐兢)이 쓴 고려도경(高麗圖經, 1124)에서는 고려청자의 색상을 “…陶器色之靑者 麗人謂之翡色…”이라고 하여 물총새의 색상으로 표현하였고, 12세기 전반 중국 송나라의 태평노인(太平老人)이 쓴 수중금(袖中錦)에서는 “…定磁…高麗秘色… 皆爲天下第一也…”라고 하여 고려청자의 색상을 심오하고 신비한 비색이라고 하였다. 또한 휘종은 우과천청(雨過天靑)이라 하여 비 갠 후의 하늘 빛과 같은 청자를 만들라고 중국 관요에 지시 했다는 기록도 있다.(그림 1 참조)



그림 1. 물총새의 색상과 중국 청자 파편의 색상 (경기도자박물관 제공)

그렇다면 이러한 청자의 색상은 무엇에 의해 발현되는지에 대해서 알아볼 필요가 있다. 또한 청자의 색의 범위가 어떻게 형성되어 있는지에 대해서도 알아볼 필요가 있다. 예를 들어 그림 2에서와 같이 전라도 지역 유적발굴에서 취득된 유물파편의 색상을 보면 우리가 알고 있는 청자색의 범위를 벗어나는 것도 있다. 그래서 이들을 색차계를 활용하여 동일 광원에서 색차를 측정하여 그림 2의 우측에 나타내었다. 유물들의 색상을 $L^*a^*b^*$ 색공간으로 나타내면 색도 a^* 값이 $-15 \sim 10$ 범위이고, b^* 값은 $10 \sim 30$ 범위이고, 명도 L^* 값은 $40 \sim 60$ 범위임을 알 수 있다. 외관상으로 색상이 다양한 만큼 색차계 측정에서도 그 범위가 다양함을 알 수 있다. 그렇다면 지리적으로 근거리인 지역에서 만들어진 청자들이 왜 이렇게 다른 색으로 발색되었을까? 이는 청자의 발색기구에 대해서 체계적으로 이해할 필요가 있음을 제시하고 있다.

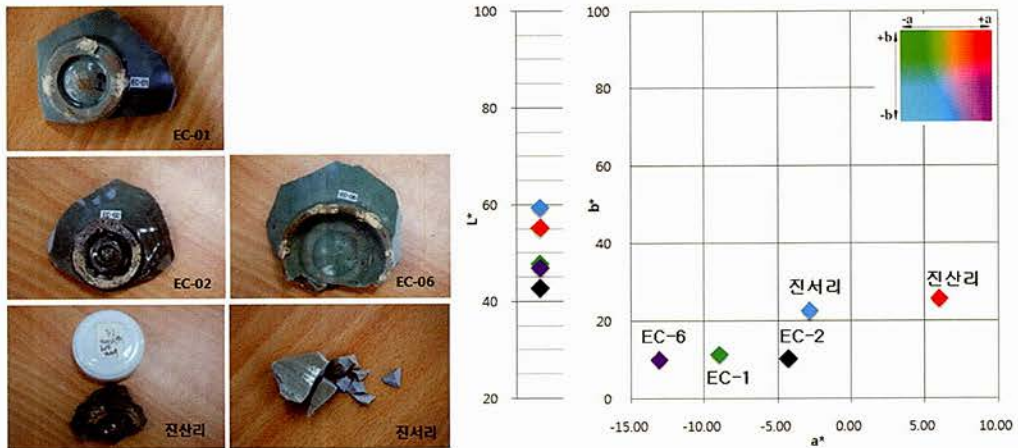


그림 2. 전라도 지역에서 발굴된 청자 파편의 외관사진과 색차측정

3개씩 제작하여 소성하였다. 소성 분위기에 따라 소성된 시편들의 색차측정(L^* , a^* , b^*)은 HANDY COLORIMETER(NR-3000)로 측정하여 그림 5에 나타내었다. 소성된 강진소지 시편의 색도에서 a^* 값은 $-1\sim 6$ 정도의 좁은 범위를 나타냈고, 이천소지의 경우는 $-3\sim 8$ 로 다소 넓게 나타났다. b^* 값도 이천소지가 다소 넓게 나타났다. 소지의 소성분위기 영향에 따른 색상 변화를 보면 CO가스가 발생하지 않는 분위기에서는 색도 a^* 나 b^* 가 낮게 나타났고 명도는 높게 나타났다. 즉 환원분위기가 조성될수록 소지의 색상은 황색으로 발현됨을 알 수 있다. 그림 5의 아래 부분의 시편 사진들은 강진 소지를 소성분위기에 따라 소성 한 것들의 외관사진을 보여주고 있다.

이들 소성된 소지 시편들의 결정상 분석 결과를 그림 6에 나타내었다. 소성분위기를 달리하여 소성한 이천 및 강진시편 전체에서 동일하게 mullite, quartz 및 일부 cristoballite상이 함께 나타나 소성분위기에 의한 결정상의 차이는 나타나지 않았다.

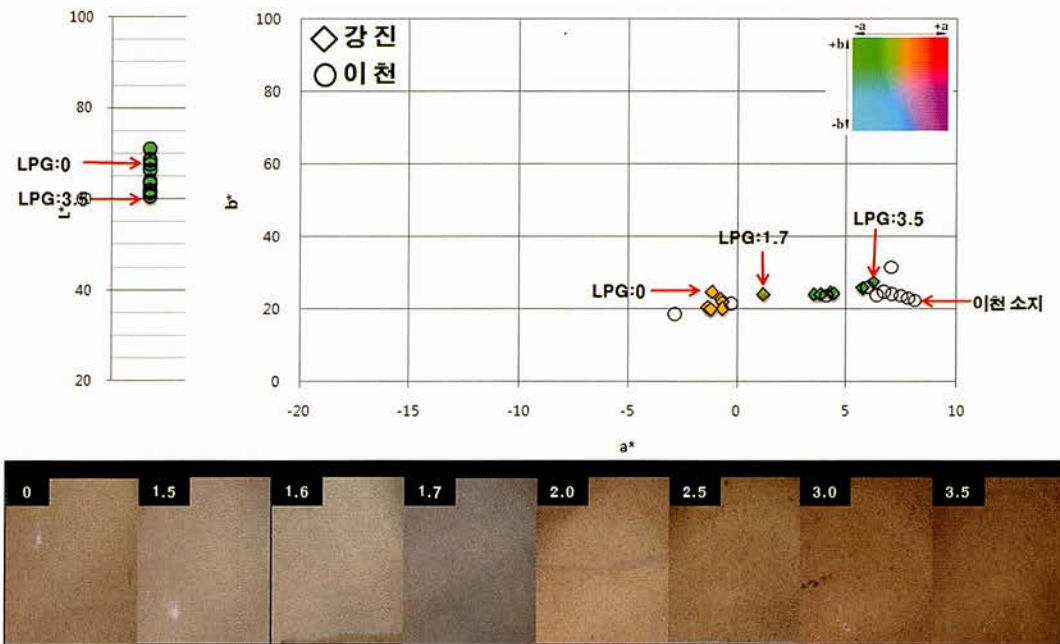


그림 5. 소성 분위기에 의한 소지의 색차측정 및 소지 외관 사진 (강진, 1250°C)

다음은 유약의 소성분위기에 따른 발색의 영향을 알아보기 위해 강진 및 이천소지에 그 지역의 대표적 유약을 시유하여 소성분위기별로 소성하였다. 이천과 강진지역에서 많이 사용되는 대표 유약의 화학조성은 표 2와 같다. 이천의 유약조성은 강진의 유약조성에 비해 산화제이철이 0.4% 많이 포함된 것이 특징이다.

본 실험에 사용하기 위해 도입된 강진유약은 투명성이 너무 낮았기 때문에 우선 투명성을 향상시키기 위해 다음과 같은 실험을 하였다. 유약이 불투명 한 것은 조성이 투명 조성이 아니거나 원료의 입도조절이 문제인 경우가 있다. 표 2의 강진유약 화학 조성에서 유약의 투명성이 낮은 것은 유약 원료의 입도조절이 다소 부족하기 때문으로 판단되었다. 그래서 강진 유약을 공급받아 이를 단순히 불밀 처리하여 유약의 입도에 따른 투명성을 알아보았다. 불밀 처리 전에는 평균입도가 $9.0\mu\text{m}$ 였지만, 8시간 불밀 처리한 결과 $7.6\mu\text{m}$ 로, 24시간 불밀 처리한 평균입도 결과는 $6.0\mu\text{m}$ 로 나타났다.

평균입도를 조절한 유약을 동일 조건으로 시유하고 이를 소성한 결과는 그림 7에서와 같이 유약의 평균입도가 작아질수록 유약의 투명성이 향상됨을 알 수 있다. 그러나 유약의 입도가 너무 작으면 소성 중에 말림현상이 발생할 수 있어 본 실험에 사용할 유약은 24시간 불밀 처리한 유약을 사용하였다. 투명성을 개선한 유약을 가지고 기존의 유약과 비교 실험한 결과를 그림 8에 나타내었다. 투명성은 개선되었더라도 색상의 변화는 그다지 크지 않음을 그림 7에서 확인할 수 있다.

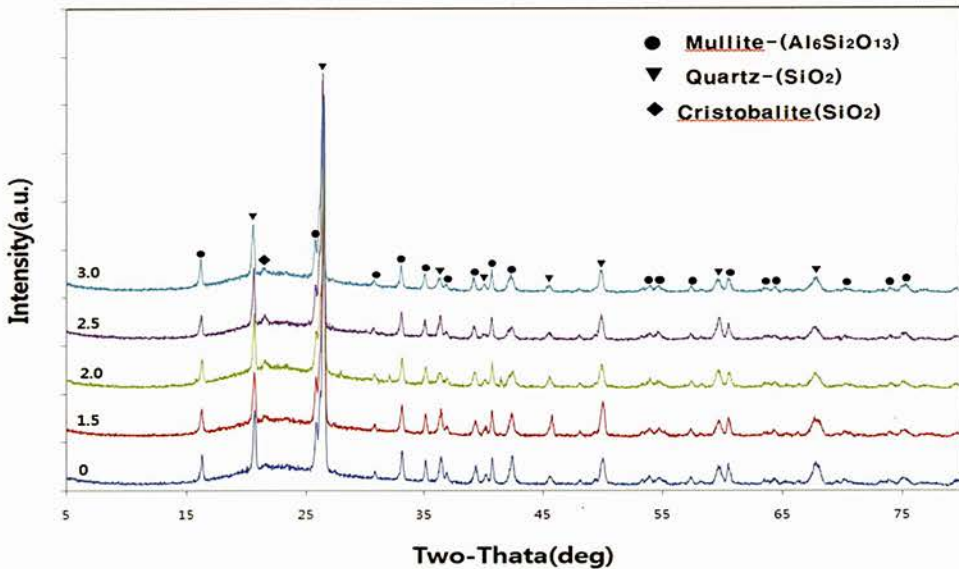


그림 6. 소성분위기에 따른 소성시편들의 결정상 분석(강진, 1250°C)

표 2. 대표적 강진 및 이천 유약의 화학조성

구분	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	BaO	lg. Loss
이천	56.0	10.2	1.41	13.8	0.44	2.68	0.28	0.08	0.06	0.05	0.69	14.1
강진	60.0	12.6	1.08	12.3	0.32	2.28	0.17	0.14	0.02	0.04	0.02	10.8

소성분위기에 따라 소성된 시편의 표면 색차측정 결과를 그림 11에 나타내었다. 또한 소성시편의 외관 사진도 그림 11에 함께 나타내었다. 그림에서와 같이 LPG를 투입하지 않아 CO가스가 발생하지 않은 시편의 유약표면은 황색을 발현하였고, CO가스가 다량 발생한 유약표면은 녹색색을 나타내었다. 산화분위기에서 소성한 시편의 색상이 황색으로 환원분위기에서는 녹색색으로 발현된 것은 유약과 소지의 영향이 모두 반영된 것으로 생각된다. 또한 이들의 색차측정 결과에서는 이천지역 청자의 경우 색도 값이 폭넓게 나타났으나($a^*=-19\sim-3$, $b^*=10\sim31$), 강진지역 청자의 경우 색도 값($a^*=-15\sim-1$, $b^*=12\sim25$)의 폭은 이천보다 좁게 나타났다. 이들을 영역별로 구분하여 보면 그림 11과 같이 구분 가능하다.

즉 그림 11의 아래 부분에 표시된 소성 시편들의 사진에서와 같이 우리가 일반적으로 청자라고 하는 색상의 범위가 구분 가능함을 알 수 있다. 물론 임의적인 색상만으로 영역을 구분하는 것은 많은 오류가 발생할 수 있으나 이천 및 강진지역 소재로 소성분위기에 따른 색상 영역을 환원, 중성, 산화영역으로 구분하여 자료를 비교 평가한다면 보다 정량적인 기준에서 청자의 구분이 가능하리라 생각된다.

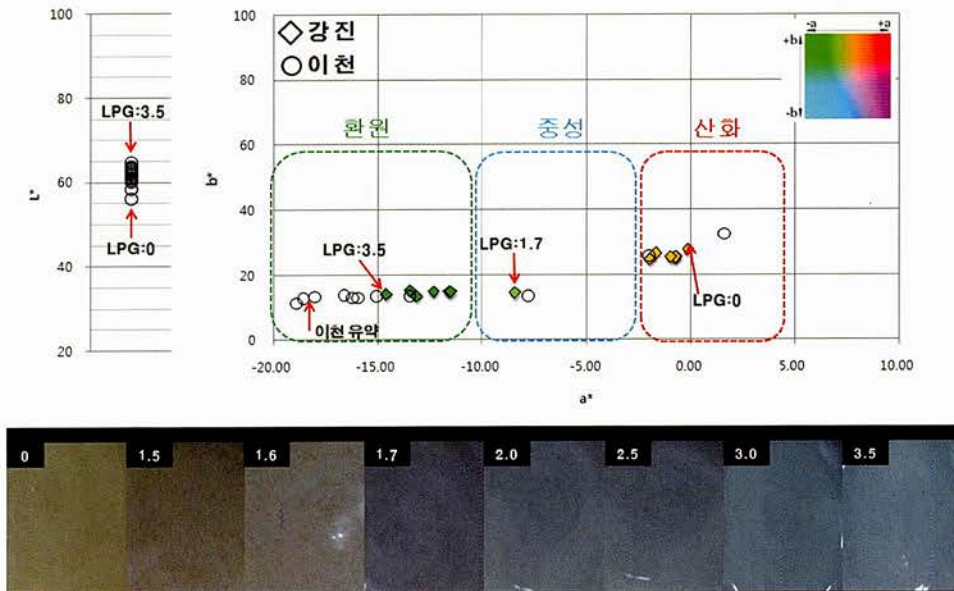
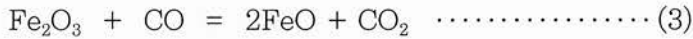
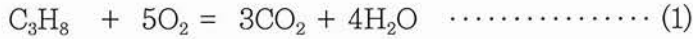


그림 11. 소성분위기에 의한 지역별 청자의 발색 범위 및 강진 청자의 외관 발색

3) 유약 내 잔존 산소량

일반적으로 LPG에 포함된 가스는 부탄과 프로판이다. 이들의 연소반응은 아래의 식(1, 2)과 같다. 완전 연소반응에서는 CO₂ 가스가 발생되나 과량의 LPG가 공급되면 불완전 연소에 의해 CO가스가 발생된다. 이렇게 발생된 CO가스는 환원제의 역할을 수행한다. CO가스에 의한 산화물의 환원은 일반적으로 산화제이철의 환원을 예를 들어 식(3)과 같이 표현한다.



소성 전 각각의 유약에 포함된 산화제이철의 양은 2wt% 미만이다. 이들이 환원소성 중에 CO가스에 의해 환원되고 CO가스는 CO₂로 산화되는 것이다. 그렇다면 유약 내의 산화제이철만이 환원되는 것일까? 환원제로 사용된 CO가스는 산화제이철 이외의 산화물에 대해서도 환원제 역할을 할 것이다. 즉 다른 산화물의 환원상태를 알아보기 위해 완전 산화 분위기에서 소성한 시편과 각각의 환원분위기에서 소성된 시편의 유약 내에 포함된 잔존 산소량을 측정하였다. 유약 내의 잔존 산소량은 CO가스가 어느 정도의 환원역할을 수행했는지를 알 수 있는 간접적 방법이다. 즉 유약 내의 잔존 산소량을 측정함으로써 CO가스의 환원이 유약 내의 산화물을 어떻게 변화 시켰는지를 간접적으로 알 수 있다. 이에 유약 내의 잔존 산소량 측정 결과를 그림 12에 나타내었다.

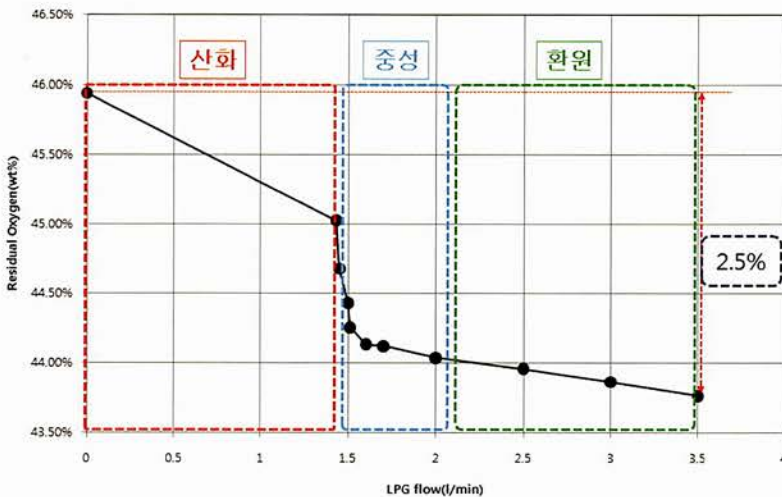


그림 12. 이천 청자 유약 내의 잔존 산소량 측정

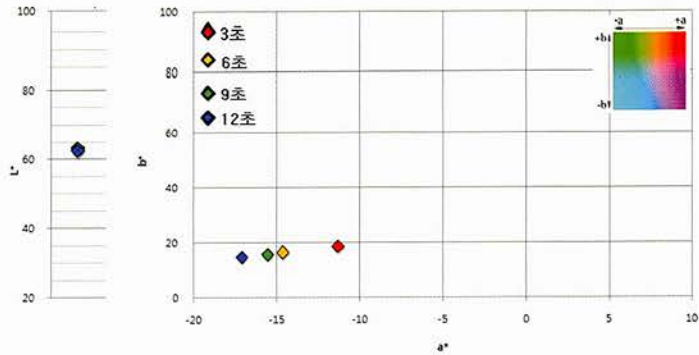


그림 15. 동일 환원 소성분위기에서 소성된 시편의 유약두께에 따른 색차측정 (이천)

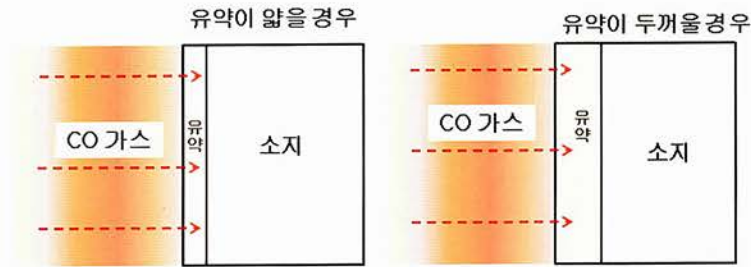


그림 16. 환원제의 소재(유약과 소지)에 대한 영향

유약두께에 의한 발색의 차이는 강진소재에서도 동일하게 나타났다. 즉 시유 두께가 0.3mm 미만일 경우 환원 소성 중에 CO가스가 소지에도 환원 작용을 한다는 것을 알 수 있었다. 강진소재의 경우 유약이 두꺼워질수록 L^* 과 b^* 값은 변화가 없었으나 a^* 값이 낮아져 황색에서 녹색으로 변화하는 것을 알 수 있다.

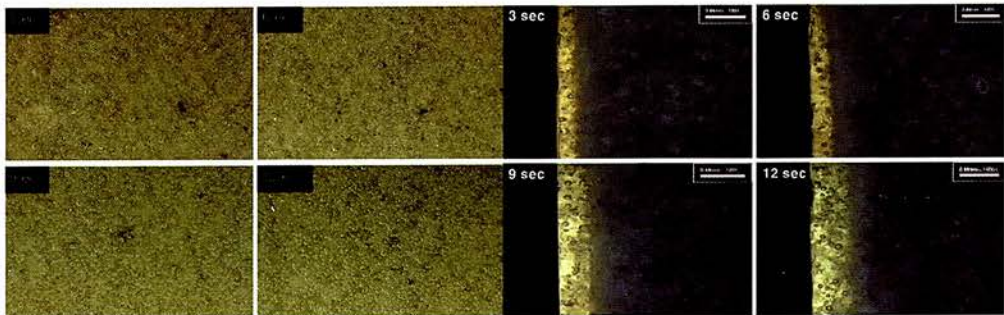


그림 17. 동일 환원소성분위기에서 소성된 시편의 유약 두께에 따른 발색 (강진)

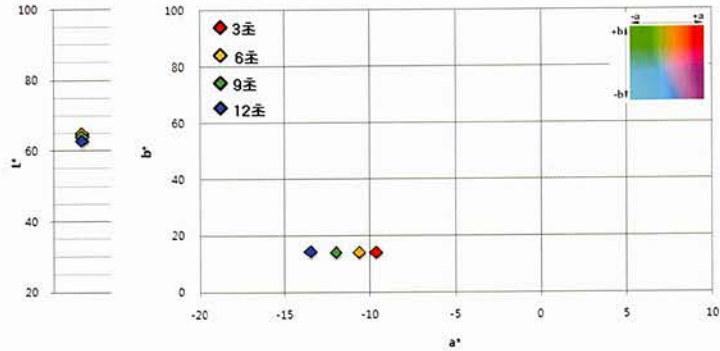


그림 18. 동일 환원소성 분위기에서 소성된 시편의 유약두께에 따른 색차측정

그렇다면 유약은 두께에 따라 유약 자체의 색상 변화가 없는 것일까? 이에 대한 평가를 위해 일반적으로 도자기에 시유하는 두께보다 두꺼운 시편을 제작하여 이들에 대한 결과를 그림 19에 나타내었다. 이천소지와 유약을 사용하여 유약 두께를 0.69, 0.91, 2.23mm로 제작하였다. 이천유약은 투광성이 좋아 소지의 영향을 잘 반영하였기에 본 실험에 적용하였다. 그림 19에서 유약의 표면을 관찰한 상부 사진에서는 유약 두께가 1mm 미만인 시편에서는 소지 색상이 일부 반영되나 2mm이상인 시편에서는 색상이 달리 관찰된다. 그러나 이들 시편을 절단한 절단면을 관찰한 결과 유약 자체의 색차는 거의 없음을 알 수 있다. 즉 동일 소재 및 소성 분위기에서 만들어진 시편의 유약 색상은 소지색상의 영향을 받지 않는 유약의 투명도와 두께에서는 동일하다는 것을 보여주고 있다.

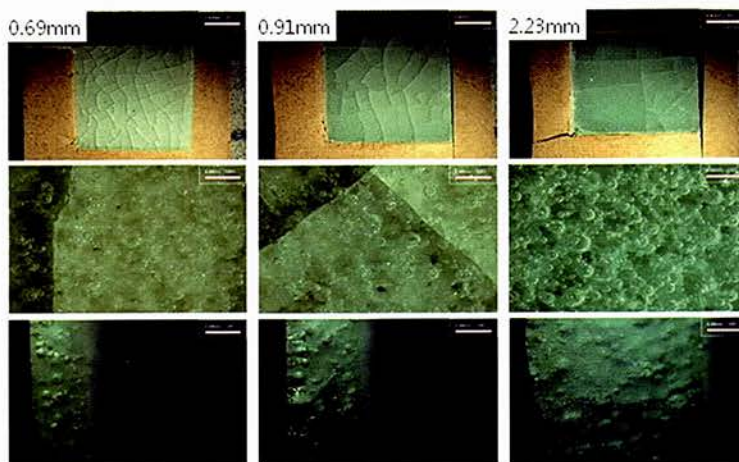


그림 19. 유약의 두께에 따른 유약 자체의 발색

5) 소지색상의 영향

청자 발색요인 중에서 소지의 영향은 크다. 소지의 색상이 청자 발색에 어느 정도 영향을 미치는지 정량적으로 평가하기 위해 동일 유약을 청자 소지와 백자 소지에 시유하여 소성한 결과를 그림 20에 나타내었다. 초벌된 소지들의 흡수율이 달라 청자 유약의 두께가 동일하지는 않았다. 결과적으로 백자소지는 청자소지에 비해 유약두께가 두껍게 형성되었다. 백자소지는 소성 후에 기본적으로 L^* 값이 95이상이고 a^* , b^* 값은 0에 근접한 것을 사용하였다. 유약의 색상이 동일하다면 백자소지와 청자소지에 시유된 시편의 색차는 소지에 의해 발생된 것이라 할 수 있을 것이다. 그래서 그림 20에서와 같이 각 소지별 색차 결과는 청자소지의 경우 명도인 L^* =61~69로, 색도는 a^* =-17~11와 b^* =18~20로 나타났고, 백자소지의 경우, 명도는 다소 높고 넓게 형성되어 L^* =73~80로, 색도는 a^* =-24~21, b^* =8~14로 나타났다. 즉 청자소지에 생성된 유약 색상이 백자소지에 생성된 것보다 a^* , b^* 모두 높게 나타났다. 이렇게 발생된 색차는 유약의 색상이 동일하다면 소지색상의 영향이라고 할 수 있을 것이다. 동일 조건으로 강진 유약을 사용하여 백자와 청자소지에 시유한 소성시편의 색차도 이천 유약을 사용한 결과와 유사하게 나타남을 그림 21에서 보여주고 있다.

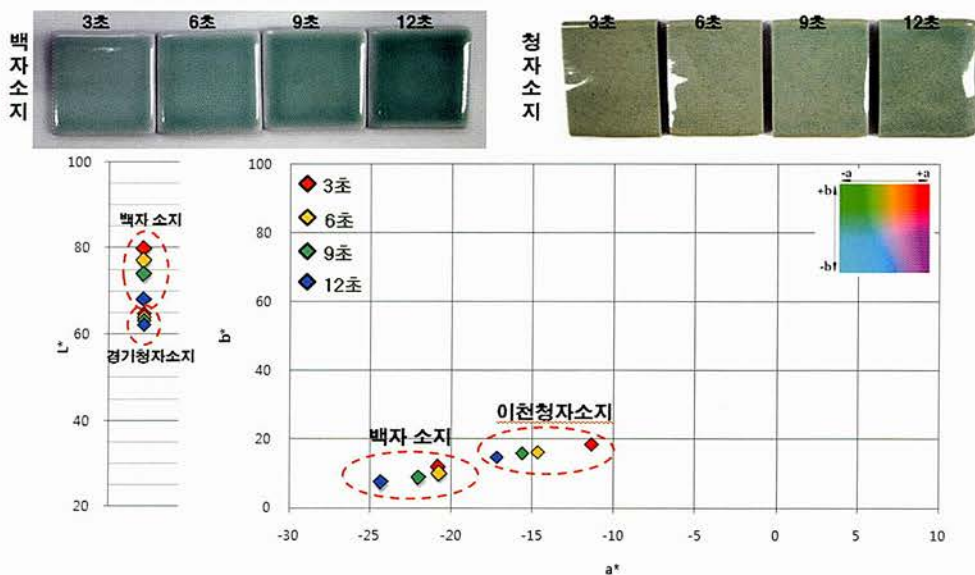


그림 20. 동일한 유약(이천)을 사용하여 백자와 청자소지에 시유한 소성 결과물의 색차측정

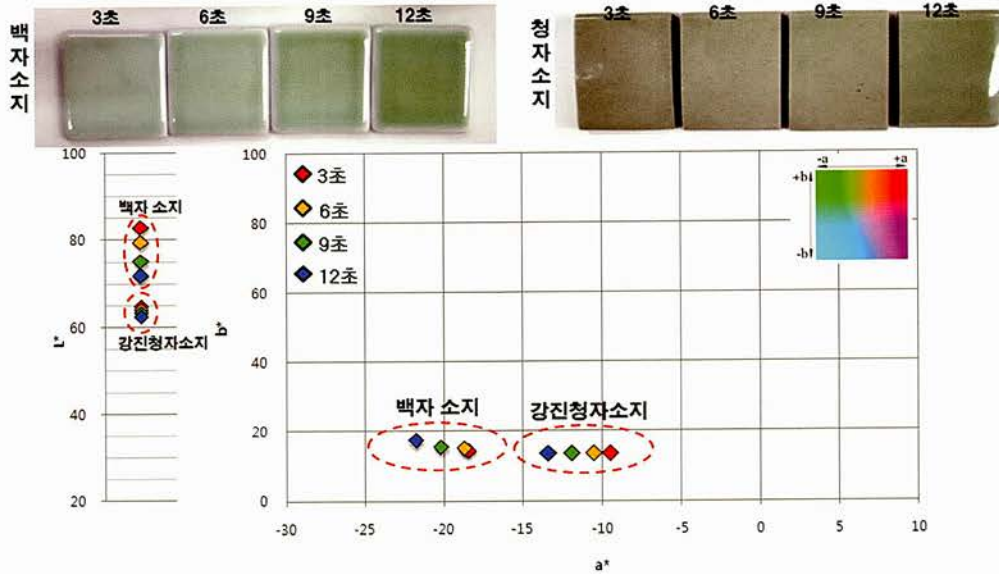


그림 21. 동일한 유약(강진)을 사용하여 백자와 청자소지에 시유한 소성 결과물의 색차측정

6) 발색 원소의 영향

청자의 발색요인 중에 발색 원소의 영향은 크다고 하겠다. 이들 발색원소들에 대한 실험 결과를 그림 22에 나타내었다. 색상의 변화를 확연하게 나타내기 위해 백자소지 위에 강진유약을 기본으로 다양한 발색원소들을 0.1wt%와 0.5wt%로 첨가한 유약을 동일 두께로 시유하여 동일 소성조건에서 소성하였다. 리튬, 인, 나트륨, 칼슘, 마그네슘은 기본 유약의 색상과 차이가 크게 발생하지 않았으나 바륨, 란타넘, 크롬, 코발트, 구리 등은 색상의 변화가 다양했다. 이들에 대한 색상 값을 그림 23에 나타내었다. 구리와 코발트, 크롬-코발트가 첨가된 유약은 기존 청자유약의 색상 값과 달리 나타났고 그 외의 도핑원소들은 기존 청자유약의 색상과 유사하게 나타났다. 특히 바륨의 경우 강진 유약의 녹색을 청색쪽으로 발색하는데 효과적이었다. 이는 유약들의 화학조성(표 2)을 보면 강진유약이 이천유약보다 바륨함량이 적어 발색에 영향을 미쳤다는 것을 알 수 있다.

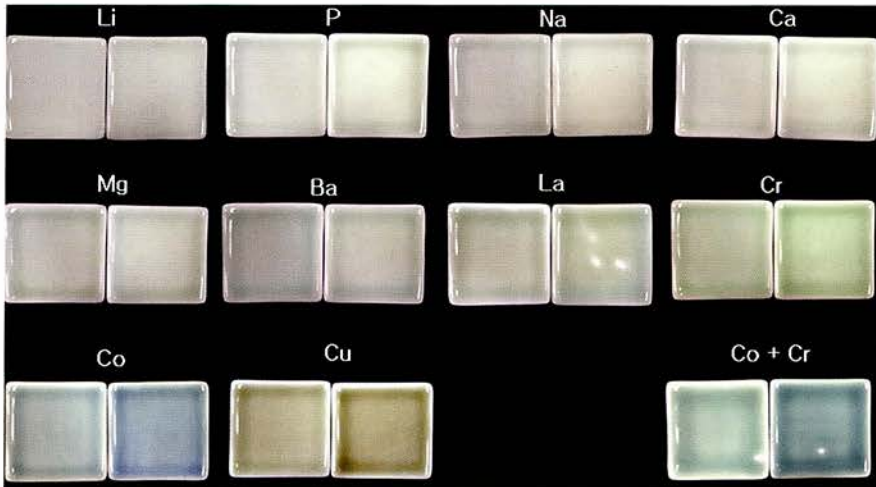


그림 22. 다양한 도핑원소들이 첨가된 유약으로 소성된 시편 외관사진

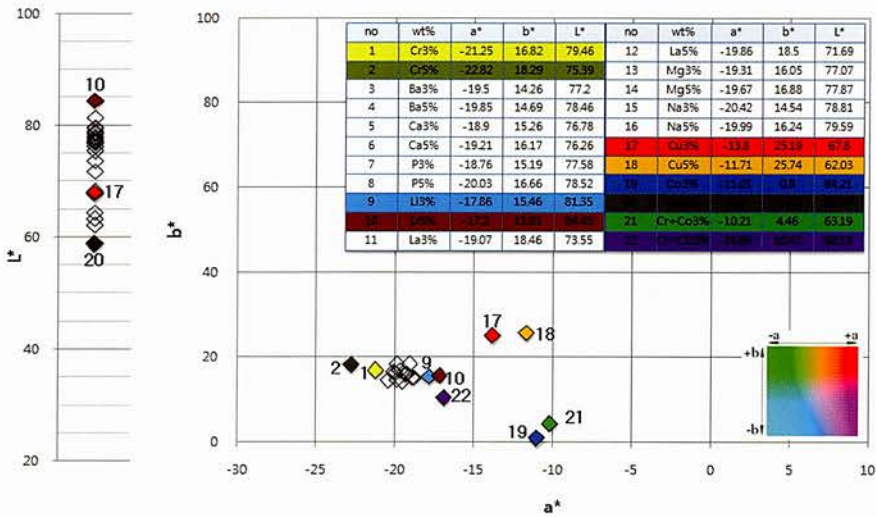


그림 23. 여러 가지 도핑 원소들이 함유된 유약으로 시유한 소성시편들의 색차측정

3. 정리

청자의 발색에 영향을 미치는 요소로는 소재(소지 및 유약)의 조성, 발색원소의 함량, 환원분위기, 소성온도, 유약의 투명도, 유약 두께 등이 있다. 이러한 요인들에 대하여 서로 비교 평가함으로써 청자 발색에 대하여 알아보았다.

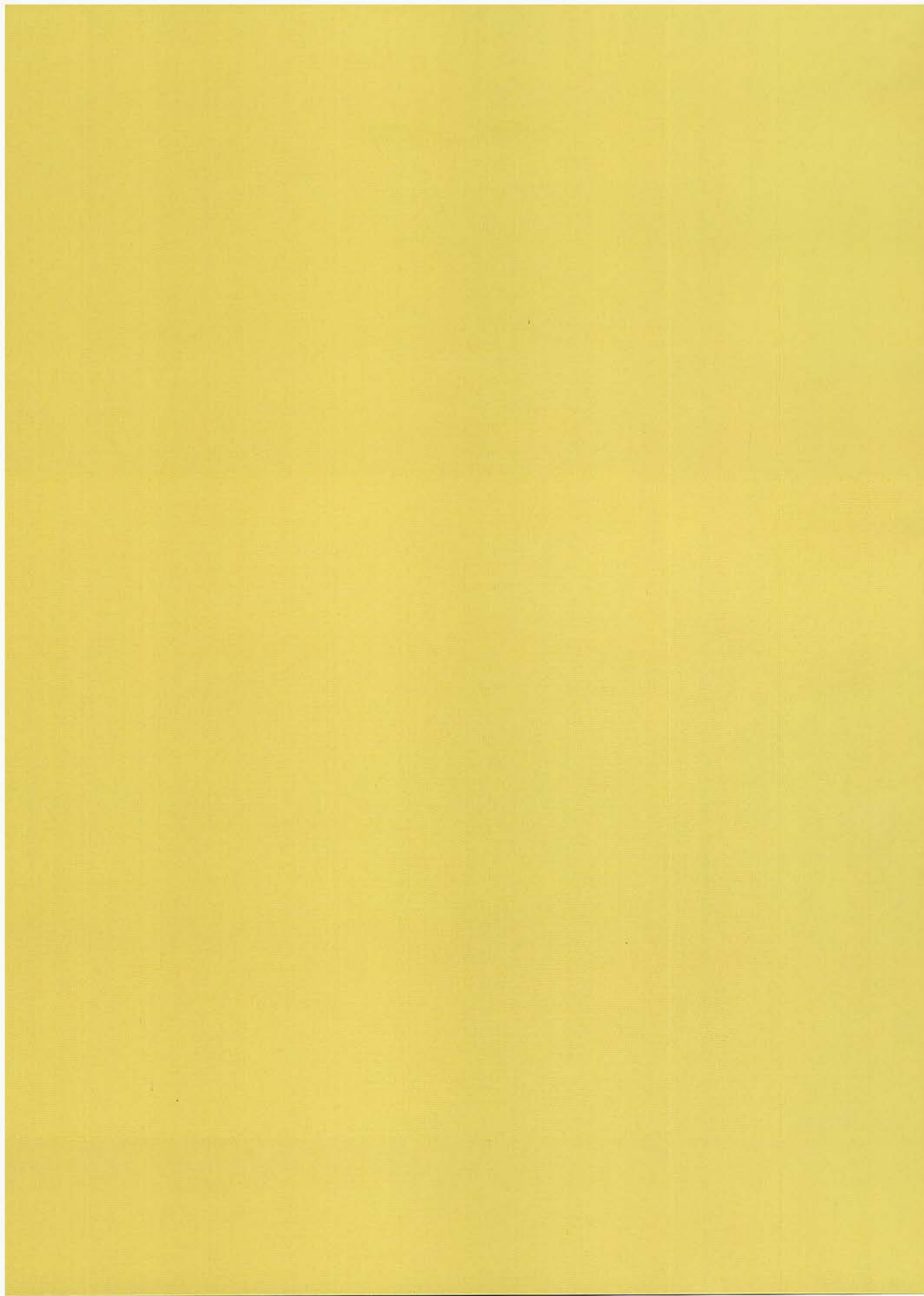
- 대표적 청자의 산지로 알려진 경기도(이천) 및 전라도(강진)에서 주로 사용하는

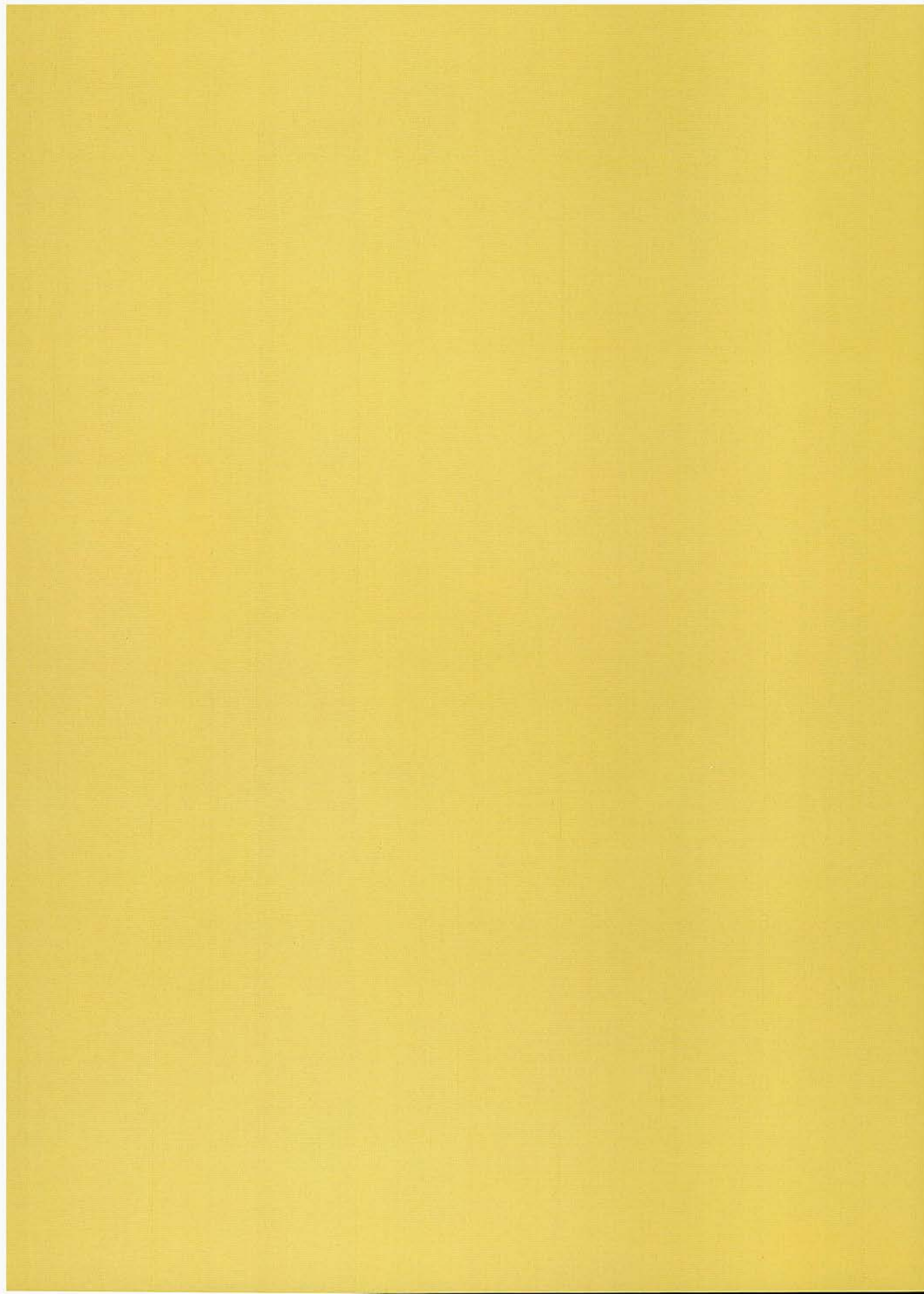
소재(소지 및 유약)들을 환원 소성 분위기에 따른 발색에 대하여 정량적으로 평가하였고, 색차와 CO가스량, 잔존산소량 등으로 소성분위기의 범위를 산화, 중성, 환원으로 구별 가능하였다.

- 청자 발색 요인 중의 하나인 청자 소지와 유약 자체의 색상을 평가함으로써 청자의 발색에 미치는 각 소재의 영향을 정량적으로 평가하였다.
- 청자 유약의 발색을 제어하기 위한 발색 원소별 색차를 정량적으로 평가하였다.

참고문헌

1. N. Wood, I. Freestone and C. Stapleton, "Some Technological Parallels between Chinese Yue Wares and Korean Koryo-celadons," *Monogr. Mater. Soc.*, 2 (ceramics cultural heritage), 175—182 (1995).
2. P. B. Vandiver and W. D. Kingery, "Composition - Structure of Chinese Song Dynasty Celadon Glazes from Longquan," *Ceramic Bulletin*, 63 (4), 612—616 (1984).
3. C. Choo and K. Koh, "Technology of Traditional Korean Celadons Relative to Modern Developments," *Monogr. Mater. Soc.*, 2 (ceramics cultural heritage), 141—152 (1999).
4. P. B. Vandiver, L. A. Cort and C. A. Handwerker, "Variation in Practice of Ceramic Technology in Different Cultures: A Comparison of Korean and Chinese Celadon Glazes, Cross-craft and Cross-cultural Interactions in Ceramics," (Ed. M. D. Notis), *Ceramics and Civilization ser.*, Vol. 4, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1989).
5. R. Newman, "A Compositional - Microstructural Study of Korean Celadon Glazes of 11th to 15th Centuries," *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 185, 429—434 (1991).





青磁の発色機構の解明

佐賀県窯業技術センター

白石 敦則

陶磁器の発色技術（釉薬や下絵具、上絵具の発色等）は主に経験を基に確立されてきたが、その発色機構を科学的に検証された例は少ない。本研究では、青色から緑色まで変化する青磁釉の発色材である鉄の状態を、シンクロトロン光(XAFS)分析で発色変化と鉄の状態（鉄イオンの状態等）の関連性を調べ、青磁の発色メカニズムの基礎的解明を試みた。その結果、青磁釉の発色変化と釉中の鉄の価数変化には関連性があることを確認したが、鉄の価数変化のみが青磁釉の発色変化を支配していないこともわかった。

1. はじめに

1-1 背景、目的

一般的に白磁に上絵付けを施している陶磁器製品や青磁釉、辰砂釉などの色釉の陶磁器製品は鮮やかで、美しい色を有している事が特徴である。しかしながら実際には、有機顔料、有機染料を用いた他産業の色（例えば繊維製品、樹脂製品、印刷製品、塗料・・・等）に比べ色の種類が少なく、彩度が高い鮮やかな色は少ない。これは、高温の熱処理等を行っても発色する無機顔料やガラス中の酸化金属等の発色（色ガラス）など、限られた色材しか陶磁器の着色に用いることができないためである。陶磁器製品の色は有機顔料等を用いた他産業製品の色に比べ、紫外線等による色の劣化が少なく、千年以上前の陶磁器製品でも、作ら

れた当時と変わらない色を保っているなどの優れた特徴を持っている。

この様な陶磁器の色の技術の多くは数百年以上前に開発され、長い年月をかけて改良されて現在に至っており、この陶磁器の色は価値観を含めて熟成（完成？）が進んでしまい、最近においては陶磁器製品の新規発色材が開発された例は少なく、また陶磁器の新規発色材に関する研究や開発の例も減少している。

しかしながら、前記のように他産業製品の色の技術は現在でも確実に進歩し続けており、時代の経過に伴う生活スタイルの変化に合わせて各製品の色は、流行や価値観の変化が起きている。

高麗青磁製品を含めた伝統的な陶磁器の名品と呼ばれるものの色は、長年かけて開発改良された結果の色であり、その文化的な価値を含めて変える必要性は大きくない（むしろ変えない方が良い？）と考えられるが、一般食器等の日常用いられる陶磁器製品の色は、その時々の方々のニーズに合わせて変化させていく必要な場合がある。

また、色は光源の種類によっても見え方が変化する。一般的な家庭での光源としては、黄色を帯びた白熱電球や白色光の蛍光灯があり、この2種類の光源の違いによって同じ陶磁器製品であっても色は大きく異なって見え（図1）、それぞれの光源の違いにより、消費者が好む陶磁器の色が変化する場合がある。さらに近い将来には、家庭での光源が発光ダイオード（LED）に変化していくと考えられ、この光源に適した色の製品を消費者が求めると予想される。



図1. 光源の違いによる陶磁器の色の変化

左；蛍光灯、 右；白熱電球

以上のような理由から、陶磁器製品の新規発色材の開発や陶磁器製品製造時に

おける発色制御（色のコントロール）は、消費者に新しい陶磁器製品を提案する上で非常に重要な要素の一であると考えられる。

しかし、この様な陶磁器製品の新規発色材の開発や発色制御の技術開発を従来の試行錯誤による製造技術を基にした方法のみで行う事には限界があり、先人の優れた技術を大きく超える事は難しいと思われる。

そこで本研究では、先端技術であるシンクロトロン光分析などの高度な科学機器分析技術を用いることによって、陶磁器の発色メカニズムを科学的に解明し、この結果を基に陶磁器製品の新規発色材の開発や発色制御の技術開発を行うことを目的とした。

ところで陶磁器の発色材には古くから遷移金属が利用されている。特に代表的な発色材である鉄は、釉薬や下絵付け、上絵付けの発色材として広く用いられ、焼成条件やガス雰囲気などにより赤、黄、緑、青、黒等の様々な色を示す。

この中でも、酸化鉄等を釉薬に添加して発色させた青磁釉は代表的な色釉の一つであり、韓国の高麗青磁をはじめ、中国、日本等で様々な発色の青磁製品が作られてきた。

青磁釉の発色は、釉（ガラス）中に含まれる鉄が発色を呈している。従って今回の研究では、青磁釉の発色変化と青磁の発色源である鉄の状態変化（価数変化、隣接原子間距離等）の関連を調べた。

1-2 青磁の発色要因について

青磁製品の発色要因としては、

- ・ 青磁釉自体の色
- ・ 釉層の厚み
- ・ 素地の色
- ・ 釉に含まれる気泡の大きさや量

等が大きく影響を及ぼす。

この中の釉層の厚みが青磁発色に及ぼす影響の実例を図2に示す。図2の試料は釉層の厚みのみを変化させて、作製した青磁釉であるが、同一釉、同一焼成条件と思えないほど発色が大きく異なる。図3は、図2の試料の釉層の厚みを調べるため切断し、断面の釉層を観察した顕微鏡写真である。釉層が薄い左側の試料で約0.25mm、釉層が厚い右側の試料で約0.5mmとその差は、わずか約0.25mmし

かない。言い換えるとこの試料の場合は、わずか0.25mmの釉の厚みの違いで釉の発色が大きく異なり、全く別の青磁製品になってしまうと言える。

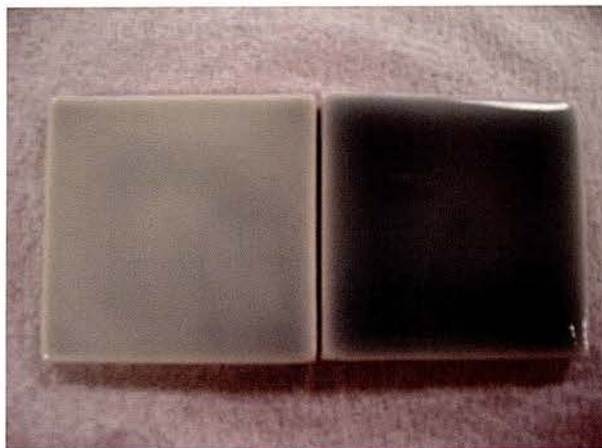


図2. 釉層の厚みの変化による青磁発色の変化の例（左；釉層薄、右；釉層厚）

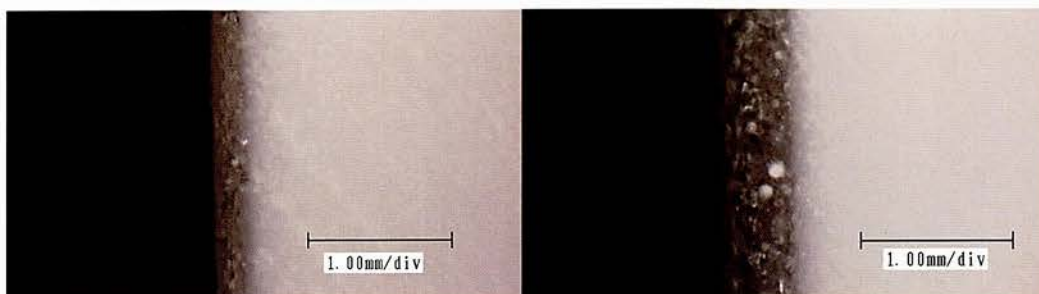


図3. 青磁釉断面写真（左；図2の左側試料、右；図2の右側試料）

このような色変化の原因は、青磁釉が透光性のある色ガラスのためである。図4のモデル図に示す様に、顔料等で発色させた透光性が低い釉は、釉のごく表面部分のみの光が色情報として目に入ってくるのに対し、青磁釉の場合は表面部に加え、釉層の内部からの光や素地の表面の光までが、色情報として目に入ってくる。釉層の厚みが変化すれば、釉層内部で吸収される特定波長の光の量等が変化し、結果的に釉の発色が異なる。したがって青磁釉の厚さや素地色も青磁製品の発色に大きく影響を及ぼす。

更に図5に発色が異なる青磁釉中に含まれる気泡の顕微鏡写真を示す。一般的に、釉に含まれる気泡の大きさや量は、基礎釉組成の変化や焼成条件等によって

変化し、これによっても光の吸収や散乱の変化が生じて青磁の発色に影響を及ぼす。

この様に同じ青磁釉であっても、作製条件が異なると全く違う発色の青磁製品ができる。

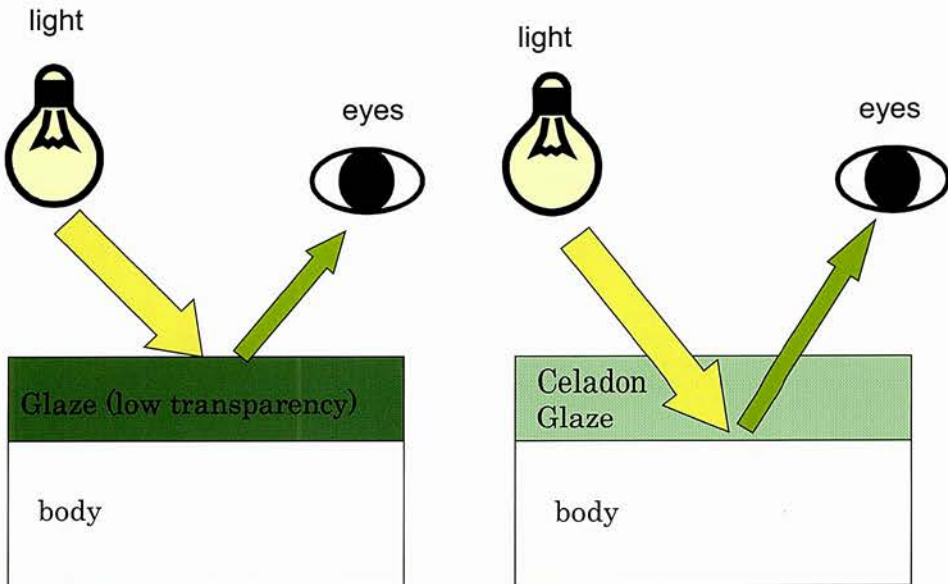


図4. 釉の発色モデル図（左側；透光性が低い釉、右側；青磁釉）

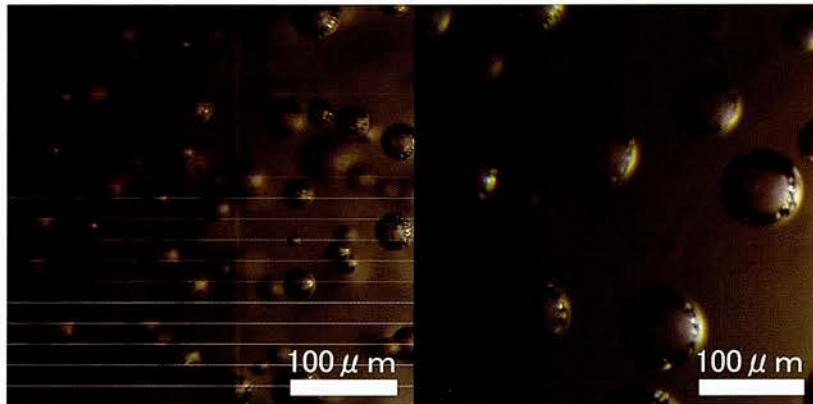


図5. 青磁釉に含まれる気泡の例

また、青磁釉（ガラス）自体の発色変化の要因としては、

- ・ 釉に添加する酸化鉄の量
- ・ 釉に添加する酸化鉄の種類（不純物の有無、粒度分布、分散状態等）

- ・ 釉の化学組成
- ・ 焼成時の条件（還元濃度、温度、時間）

等が大きく影響を及ぼす。

以上の様に青磁製品の発色の要因は非常に多く、これを全て調べるには膨大な時間を要する。

このために、本研究では青磁釉（ガラス）自体の発色変化に影響を及ぼす要因の中で、次の2つの要因に着目し分析を行った。

研究内容① 焼成時の還元ガス濃度の変化による青磁釉の発色変化

図6に示すように青磁釉は焼成時の還元ガス濃度が変化することにより、黄色から青（緑色）に変色する。この変色に伴う青磁釉中の発色成分である鉄の状態変化を調べた。

研究内容② 基礎釉組成の変化による青磁釉の発色変化

図7に示すように、基礎釉中に含まれているアルカリ土類金属がMg, Ca, Baと変化する事で青磁釉の色が黄緑から青色に変色する。この変色に伴う青磁釉中の発色成分である鉄の状態変化を調べた。

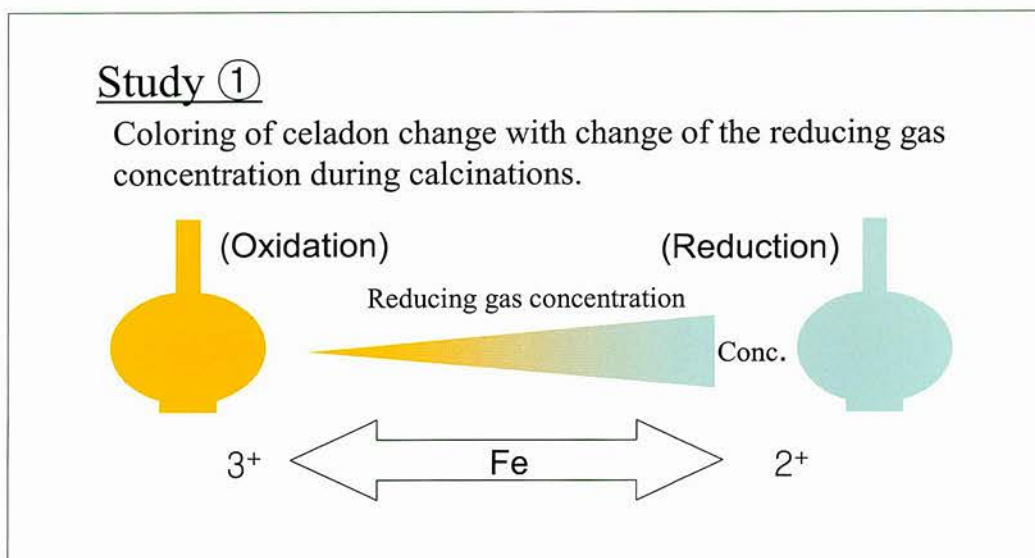


図6. 焼成時の還元ガス濃度の変化による青磁釉の発色変化

Study ②

Coloring of celadon changes with the differences in basic glaze.



Valence from trivalent to divalent ?

Other factors ?

図7. 基礎釉組成の変化による青磁釉の発色変化

2. 実験方法

2-1 青磁釉試料作製

今回の実験に用いた3種類の基礎釉薬の組成（ゼーゲル式）を表1に示す。基礎釉は1300℃焼成でいずれも無色透明な釉（ガラス）になる。この3種類の基礎釉薬組成はアルカリ土類金属のみを変化させてその他の組成は一定にした。

基礎釉薬MGではアルカリ土類金属をMgO単体ではなくMgOとCaOの2種にしているが、これはこの釉組成でアルカリ土類金属をMgOの1種類にすると釉が透明釉ではなく乳濁釉になり、青磁釉の色変化に影響を及ぼしてしまうために本実験では表1の組成にした。これら基礎釉薬にそれぞれ Fe_2O_3 を2wt%添加して青磁釉薬にした。この青磁釉薬を天草陶土の素焼陶板に施釉した後、小型の強制対流式ガス窯で焼成時の還元ガス濃度を变化させて1300℃焼成を行い、青磁釉試験試料を作製した。

表 1. 基礎釉組成 (ゼーゲル式)

MG	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.4CaO 0.3MgO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
CA	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7CaO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
BA	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7BaO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂

2-2 色差測定及びXAFS測定

作製した青磁釉試料は色差計を用い色差測定 (L*a*b*) を行った。また、青磁釉中の鉄の状態変化 (価数変化、隣接原子間距離等) は九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS) のBL15のXAFS測定によって調べた。

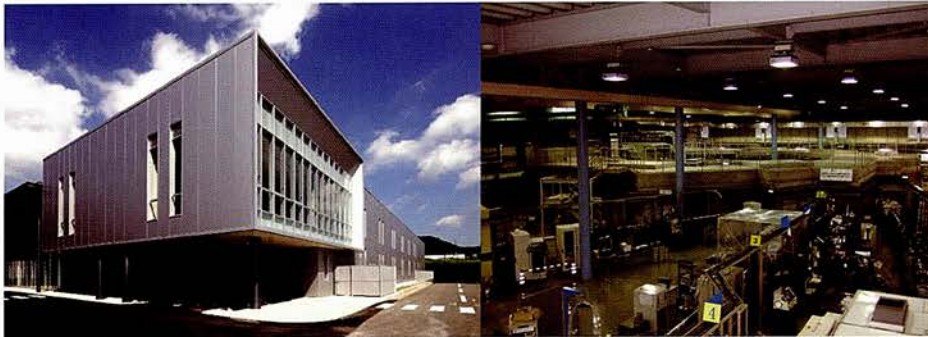


図 8. 九州シンクロトロン光研究センター (SAGA-LS)

3. 結果と考察

3-1 青磁釉の色変化

焼成時の還元ガス濃度及び基礎釉を変化させて作製した青磁釉の試料を図 9 に示す。

本実験で試料焼成に用いた小型強制対流式ガス窯は、一般的なベンチュリーバーナーの倒炎式ガス窯より焼成時の還元ガス濃度の制御精度が高く、設定した還

元ガス濃度の値±0.2%の精度で焼成を行うことができた。本研究では焼成時の酸素濃度をa%OFと表し、還元ガス濃度 $([CO+H_2])/2$ をb%と表す。

図9の結果から同一基礎釉で比較した場合、焼成時の還元ガス濃度が高くなることによって青磁釉の発色が黄色から青色に徐々に変化していることがわかる。また、焼成時の還元ガス濃度が高いほど青磁釉の色の彩度が高くなった。

基礎釉の変化では、釉試料がMG、CA、BAの順で発色が黄緑色から青色に変化していることがわかる。これを言い換えればそれぞれの基礎釉に含まれるアルカリ土類金属の原子がMg→Ca→Baと大きくなるほど、作製した青磁釉の発色が黄緑色から青色に変化した。

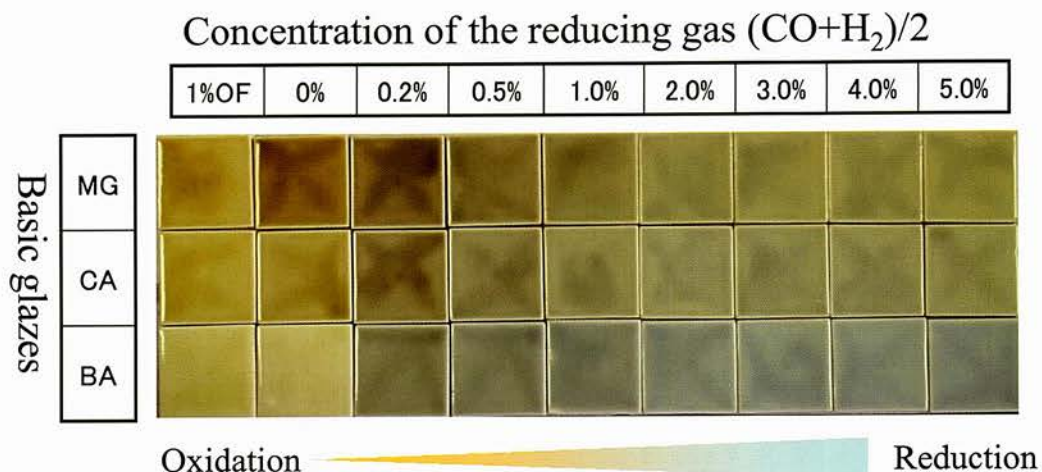


図9. 焼成条件及び釉組成の違いによる青磁釉発色の変化

またこの青磁釉試験片を色差測定 $(L^*a^*b^*)$ し、 a^* と b^* の値をグラフにプロットした結果を図10に示す。

a^* 値が大きくなればより赤色を、小さくなればより緑色になることを示す。また、 b^* 値が大きくなればより黄色を、小さくなればより青色になることを示す。この結果から、目視同様に釉試料がMG、CA、BAの順に、黄緑色から青色に変化していることがわかった。

また、図11に図10のCA釉のみの値をプロットし拡大した図を示す。これからも目視同様、焼成時の還元ガス濃度が高い試料ほど釉の発色が黄色→青緑色に変化していることが確認できた。

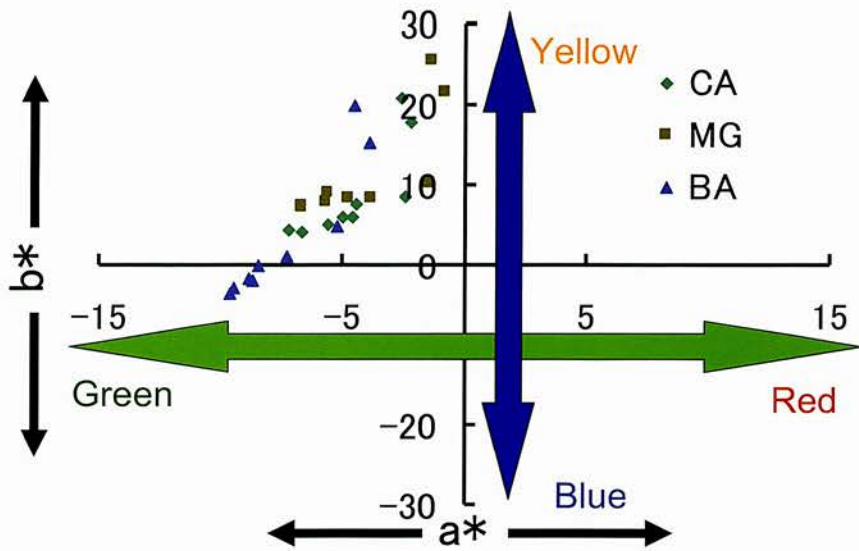


図10. 青磁釉の色差測定結果
(a^* , b^* の値のみ)

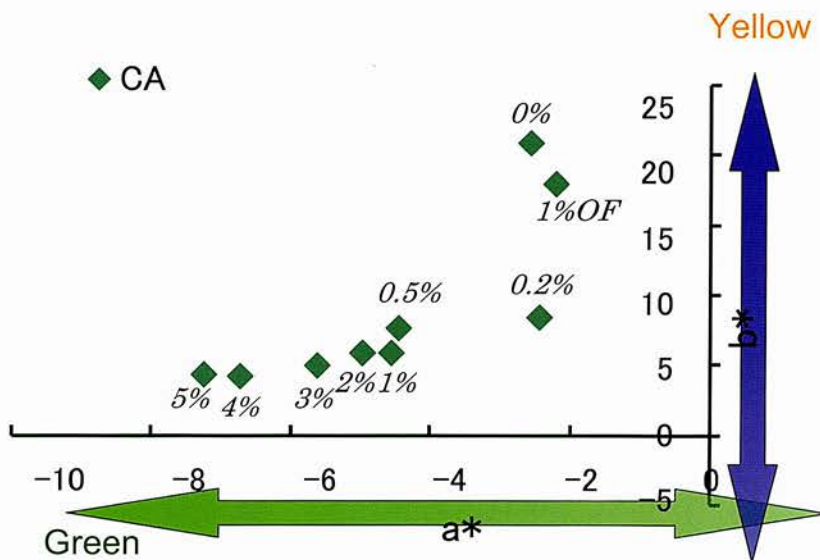


図11. 焼成時の還元ガス濃度の変化による青磁釉の色差測定結果
(CA釉の値のみ)

3-2 還元ガス濃度の影響

一般的に青磁釉の場合、釉中の発色成分である鉄の一部が還元焼成によって3価から2価に変化することで、黄色から青（緑）色に変化するとされている。そこで、この様な鉄の価数変化が起きているのかを確認するために、シンクロトロン光のXAFS(X線吸収微細構造)測定を行った(図12)。

シンクロトロン光(Synchrotron Light)とは、真空中で光速に近い速度で直進する電子が、その進行方向を変えられた際に発生する「光」のことで、このシンクロトロン光は、様々な波長の電磁波を取り出すことができ、赤外線から硬X線までの広い波長領域をカバーすることができる。

シンクロトロン光は、電子のエネルギーが高いため、同じX線を比較しても、医療用のレントゲンやCT装置といった従来の装置から発生するX線に比べて10000倍以上も明るくなる。この強力なX線を利用する事で、従来できなかった様々な分析が可能になった。

シンクロトロン光を用いたXAFS測定はXANES(X線吸収端近傍構造)とEXAFS(広域X線微細構造)に大別され、XANES測定結果の解析から物質中の特定元素の電子構造(価数等)の情報が得られ、またEXAFS測定結果の解析からは測定原子の周囲の構造(配位数、隣接原子間距離等)の情報が得られる。



図12. XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)測定装置

図13にCA釉を用い焼成時の還元ガス濃度を变化させて作製した青磁釉試料および標準物質の高純度 Fe_2O_3 , FeO 試料の鉄のK端のXAFS (XANES) 測定結果を示す。この結果から、焼成時の還元ガス濃度が高い試料の方が鉄のXANES(X線吸収端構造)の立ち上がりが低エネルギー側にわずかにシフトしていることがわかった。これは、焼成時の還元ガス濃度が高い試料(より青い釉)が、鉄の2価の状態(FeO)に近くなっていることを示す。

また、他の2種類の基礎釉試料(MG釉,BA釉)でも同じ傾向であった。

さらにCA釉を用い、焼成時の還元ガス濃度を变化させて作製した青磁釉試料中の鉄のK端のEXAFS測定の解析結果から、焼成時の還元ガス濃度が高い試料(より青い釉)の方が隣接原子数(酸素と仮定した場合)が減少する傾向を示した($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$)。従って、同一組成の青磁釉の場合は、一般的に言われている「青磁釉中の鉄の一部は、焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって価数が3価から2価に変化する。これによって青磁釉の発色が黄色から青(緑)色に変化する。」ことをXAFS測定でも確認することができた。

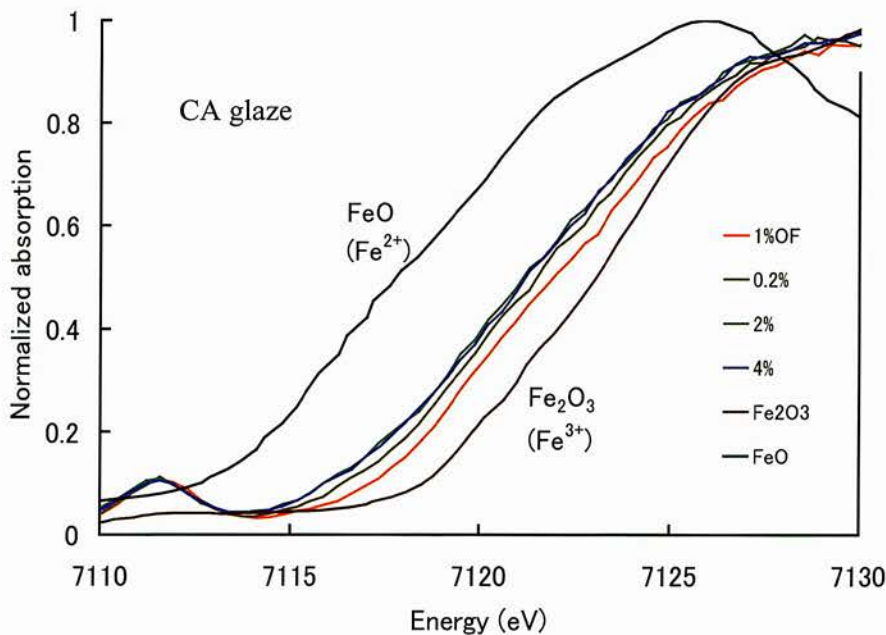


図13. 焼成時の還元ガス濃度の変化による青磁釉のXANES結果 (CA釉)

3-3 基礎釉組成の影響

前述のように基礎釉の変化によっても青磁釉の発色は大きく異なる。これは基礎釉の違いによる鉄の価数変化が起きていることや、鉄原子の周りの構造の変化によって鉄の3d軌道のエネルギー準位差に変化が起き、光の吸収波長が異なるため等が言われている。そこで、基礎釉組成の違いによる青磁釉中の鉄の状態変化をXAFS測定によって調べた。図14に基礎釉を変化させて作製した青磁釉中の鉄のK端のXAFS (XANES) 測定結果を示す。この結果から、より青色が強い試料 (BA釉) が鉄のXANESの立ち上がりが高エネルギー側にシフトしており、鉄の価数が3価(Fe_2O_3)により近くなっている。これは前述の同一組成の青磁釉の場合 (より青色を呈する試料の方が鉄のXANESの立ち上がりが低エネルギー側にシフトする) と逆の結果になった。

従って、基礎釉の違いによる青磁釉の発色の変化 (黄緑色→青緑色) は、鉄の価数変化だけの影響ではないと思われる。今後、これら試料の鉄のK端のEXAFS測定を行い、データ解析によって鉄原子と隣接原子の原子間距離の変化等を調査し、色変化との関係を調べる予定である。

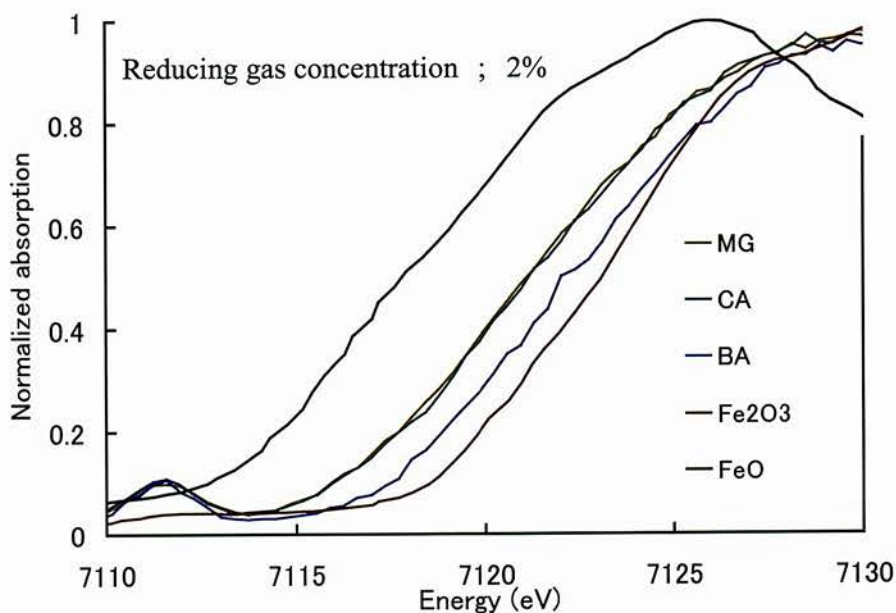


図14. 基礎釉を変化させて作製した青磁釉中の鉄のK端のXAFS (XANES) 測定結果

4. まとめ

同一の釉組成の場合、青磁釉は焼成時の還元ガス濃度が大きくなる事によって発色が黄色→青（緑）色に変化する。XAFS測定の結果から青磁釉中の鉄は焼成時の還元ガス濃度が大きくなることによって価数が3価から2価に変化していると考えられる。これが青磁釉発色の変化要因と推察される。

一方、青磁釉（基礎釉）のアルカリ土類金属を変化させた場合は青磁釉中のアルカリ土類金属の原子量が大きくなるに従い、発色が黄緑色→青緑色に変化する。XAFS測定の結果から、青磁釉の発色は発色源である鉄のただ単なる価数変化のみが発色を支配しているのではないという結果になった。

青磁釉の色変化の要因として、鉄原子の周りの構造変化が起因している可能性があるため、今後、これらをXAFS測定によって解析し、青磁釉の発色変化と鉄の状態変化の関連性を調べる予定である。

謝辞

高麗青磁学術セミナーで講演を行う機会を与您して頂いた青磁博物館長のGeum Sik An 様、Dankook 大学のGyung In Gang 博士、韓国窯業技術院のJea-Hwan Pee 博士、またセミナー関係者の方々に御礼申し上げます。

また今回の研究を進めるにあたり、九州シンクロトロン光研究センター副所長の平井様、グループ長の岡島様、研究員の石地様をはじめ九州シンクロトロン光センターの職員の方々には、ご指導、ご協力を頂きました。御礼申し上げます。

청자의 발색 기구 해명

시라이시 아츠노리(사가현 요업기술센터)

도자기의 발색기술(유약이나 하회안료, 상회안료의 발색 등)은 주로 경험을 바탕으로 확립되어 왔는데, 그 발색 기구가 과학적으로 검증된 예는 적다. 본 연구에서는 청색에서 녹색으로 변화하는 청자유의 발색제인 철의 상태를 싱크로트론광(XAFS)으로 분석하여 발색 변화와 철의 상태(철이온의 상태 등)와의 관련성을 조사하여 청자 발색 메커니즘의 기초적 해명을 시도해 보았다. 그 결과, 청자유의 발색 변화와 유약에 함유된 철의 가수 변화에는 관련성이 있다는 것을 확인하였고, 철의 가수 변화만이 청자유의 발색 변화를 지배하는 것은 아니라는 것도 알게 되었다.

1. 개요

1-1 배경 및 목적

일반적으로 백자에 상회기법을 사용한 도자기 제품이나 청자유, 진사유 등의 색유 도자기 제품은 선명하고 아름다운 색을 지니고 있는 것이 특징이다. 하지만 사실은 유기안료, 유기염료를 이용한 타 산업의 색(예를 들어 섬유제품, 수지제품, 인쇄제품, 도료……등)에 비해 색의 종류가 적으며 채도가 높은 선명한 색도 적다. 이것은 고온 열처리하여 발색하는 무기안료나, 유리에 함유된 산화금속 등의 발색(색유리)으로는 한정된 색채만을 도자기의 발색에 사용할 수 있기 때문이다. 도자기 제품의 색은 유기안료 등을 이용한 타 산업제품의 색에 비해 자외선 등에 의한 색의 열화가 적어, 천 년 이상 된 도자기 제품이라도 만들어진 당시와 변함없는 색을 유지하고 있는 등의 우수한 특징을 지니고 있다.

이와 같은 도자기의 색기술 상당수는 수백 년 전에 개발되어 오랜 세월을 걸쳐 개량되어 현재에 이르렀기 때문에, 가치관을 포함하여 이미 숙성(완성?)되어 버려, 최근에는 도자기 제품의 신규 발색재가 개발된 예가 적고, 또한 도자기의 신규 발색재에 관한 연구나 개발의 예도 감소하고 있다. 하지만 앞서 기술한 타 산업 제품의 색기술은 현재에도 확실하게 진보를 거듭하여 시대의 경과에 따른 생활 스타일의 변화에 맞춰 각 제품의 색에 유행이나 가치관의 변화가 일고 있다.

고려청자를 포함하여 전통적 도자기의 명품이라 불리는 제품의 색은 오랜 기간에 걸쳐 개발 개량된 결과로, 그 문화적 가치를 포함하여 변화의 필요성은 크지 않다(오히려 변화하지 않는 편이 낫다?)고 생각되지만, 일반 식기 등 일상적으로 사용되는 도자기 제품의 색은 그때그때 소비자의 요구에 맞춰 변화가 필요한 경우가 있다.

또한 색은 광원의 종류에 따라서도 다르게 보인다. 일반적인 가정에서 사용하는 광원으로는 황색을 띄는 백열전구나 백색광인 형광등이 있으며, 이 두 종류의 광원의 차이에 따라 같은 도자기제품이라도 색이 크게 다르게 보여(그림 1), 각각의 광원의 차이에 의해 소비자가 선호하는 도자기의 색이 바뀌는 경우가 있다. 더욱이 가까운 미래에는 가정에서의 광원이 점차 발광 다이오드(LED)로 바뀔 것으로 생각되며, 이 광원에 적합한 색의 제품을 소비자가 요구할 것으로 예상된다.



그림 1. 광원의 차이에 따른 도자기 색의 변화
좌 ; 형광등, 우 ; 백열전구

이상과 같은 이유에서 도자기 제품의 신규 발색재 개발이나 도자기 제품 제조사의 발색제어(색 컨트롤)는 소비자에게 새로운 도자기 제품을 제안하는 데에 있어서 상당히 중요한 요소의 하나라고 생각된다. 하지만, 이와 같은 도자기 제품의 신규 발색재 개발이나 발색제어 기술개발을 종래의 시행착오에 따른 제조기술을 바탕으로 한 방법

만으로 실시하는 것은 한계가 있어, 선인의 우수한 기술을 크게 뛰어넘는 것은 어려울 것이라 생각된다.

이에 본 연구에서는 첨단기술인 싱크로트론광 분석 등 고도의 과학기기 분석기술을 이용함으로써 도자기의 발색 메카니즘을 과학적으로 해명하여, 이 결과를 바탕으로 도자기 제품의 신규 발색재 개발이나 발색제어 기술개발을 실시할 것을 목적으로 하였다.

그런데 도자기 발색재에는 옛날부터 천이금속이 이용되고 있다. 특히 대표적인 발색재인 철은 유약이나 하회기법, 상회기법의 발색재로써 널리 이용되어, 소성조건이나 가스 분위기 등에 따라 적, 황, 녹, 청, 흑 등 여러 가지의 색을 나타낸다. 그 중에서도 산화철 등을 유약에 첨가하여 발색시킨 청자유는 대표적인 색유의 하나이며, 한국의 고려청자를 비롯하여 중국, 일본 등에서 다양한 발색의 청자제품이 만들어져 왔다. 청자유는 유약 속에 함유된 철의 발색으로 나타난다. 따라서 이번 연구에서는 청자유의 발색변화와 청자의 발색원인 철의 상태변화(가수변화, 인접원자간 거리 등)의 관련을 조사하였다.

1-2 청자의 발색요인에 대하여

청자제품의 발색요인으로는,

- 청자유 자체의 색
- 유약층의 두께
- 소지의 색
- 유약에 함유된 기포의 크기와 양 등이 크게 영향을 미친다.

이 중 유약층의 두께가 청자발색에 미치는 영향의 실례를 그림 2에 나타내었다. 그림 2의 시료는 유약층의 두께만을 변화시켜 제작한 청자유인데, 동일 유약, 동일 소성조건이라 생각할 수 없을 정도로 발색이 크게 다르다. 그림 3은 그림 2의 시료의 유약 층을 조사하기 위해 절단하여 단면의 유약층을 관찰한 현미경사진이다. 유약층이 얇은 왼쪽 시료는 0.25mm, 유약층이 두꺼운 오른쪽 시료는 약 0.5mm로, 그 차이는 불과 약 0.25mm이다. 다시 말해서 이 시료의 경우에는 불과 0.25mm의 유약 두께의 차이로 유약의 발색이 크게 달라져, 전혀 다른 청자제품이 되어버린다고 할 수 있다.

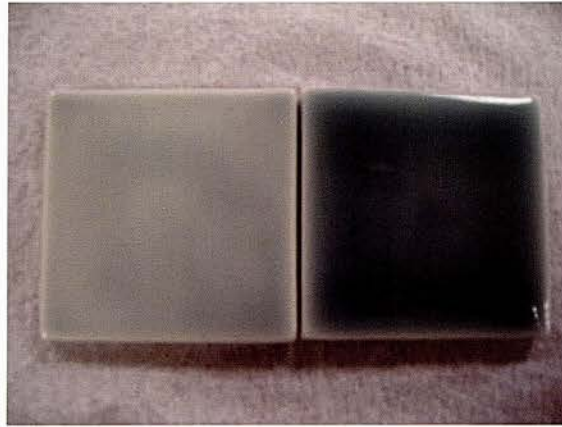


그림 2. 유약층 두께만의 변화에 따른 청자발색 변화의 예
(좌 : 얇은 유약층, 우 : 두꺼운 유약층)

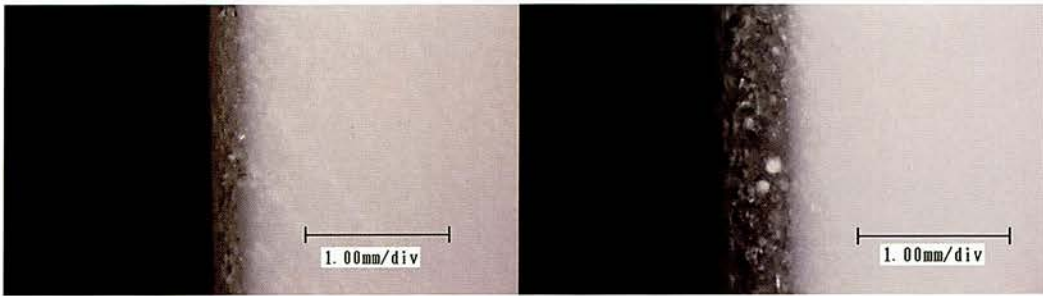


그림 3. 청자유 단면사진(좌 : 그림2의 좌측시료, 우 : 그림2의 우측시료)

이와 같은 색변화의 원인은 청자유가 투광성이 있는 색유리이기 때문이다. 그림 4의 표준도에 나타낸 바와 같이 안료 등으로 발색시킨 투광성이 낮은 유약은 유약의 극히 표면부분만의 빛이 색정보로써 눈에 들어오는 데에 반해, 청자유의 경우는 표면부에 더해 유약층 내부로부터의 빛이나 소지 표면의 빛까지가 색정보로써 눈에 들어온다. 유약층의 두께가 변화하면 유약층 내부에서 흡수된 특정파장의 빛의 양 등이 변화하여, 결과적으로 유약의 발색이 달라진다. 따라서 청자유의 두께나 소지색도 청자제품의 발색에 크게 영향을 미친다.

또한 그림 5에 발색이 다른 청자유에 함유된 기포의 현미경사진을 나타내었다. 일반적으로 유약에 함유된 기포의 크기나 양은 기초유 조성의 변화나 소성조건 등에 따라 변화하여, 이것에 의해서도 빛의 흡수나 산란의 변화가 생겨 청자의 발색에 영향을 미친다. 이처럼 같은 청자유라도 제작조건이 다르면 전혀 다른 발색의 청자제품이 된다.

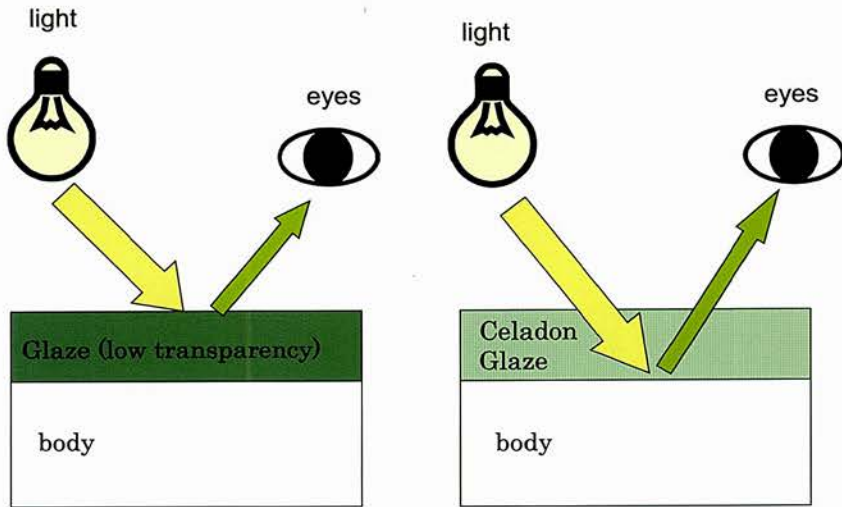


그림 4. 유약의 발색표준도 (좌 : 투광성이 낮은 유약, 우 : 청자유)

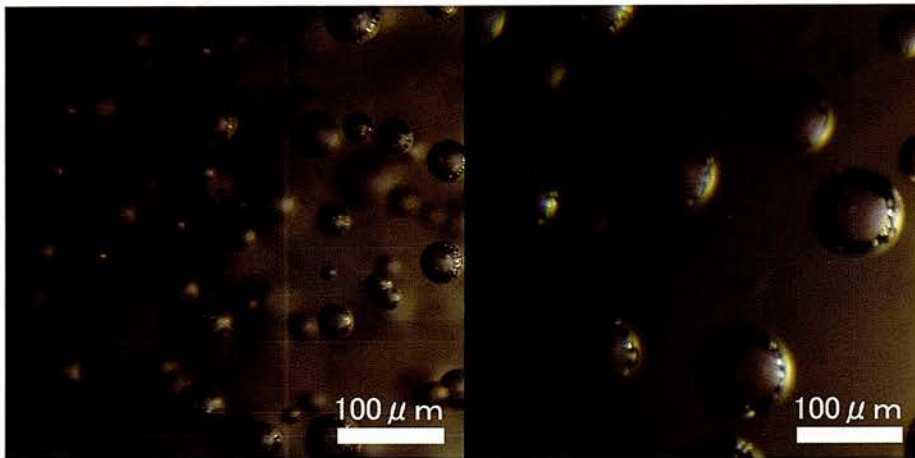


그림 5. 청자유에 함유된 기포의 예

또한 청자유 자체의 발색변화의 요인으로는

- 유약에 첨가한 산화철의 양
- 유약에 첨가한 산화철의 종류 (불순물의 유무, 입도분포, 분산상태 등)
- 유약의 화학조성
- 소성시의 조건 (환원농도, 온도, 시간) 등이 크게 영향을 미친다.

이상과 같이 청자제품의 발색 요인은 상당히 많아 이것을 모두 조사하기에는 방대한 시간을 요한다. 이 때문에 본 연구에서는 청자유 자체의 발색변화에 영향을 미치

는 요인 중에서 다음의 2가지 요인에 착목하여 분석을 실시하였다.

연구내용① 소성시의 환원가스농도의 변화에 따른 청자유의 발색변화

그림 6에 나타낸 바와 같이 청자유는 소성시의 환원가스농도가 변화함에 따라 황색에서 청색(녹색)으로 변색한다. 이 변색에 따른 청자유 속의 발색성분인 철의 상태변화를 조사하였다.

연구내용② 기초유 조성의 변화에 따른 청자유의 발색변화

그림 7에 나타낸 바와 같이 기초유에 함유된 알칼리 금속이 Mg, Ca, Ba로 변화함에 따라 청자유의 색이 황색에서 청색으로 변화한다. 이 변색에 따른 청자유 속의 발색성분인 철의 상태변화를 조사하였다.

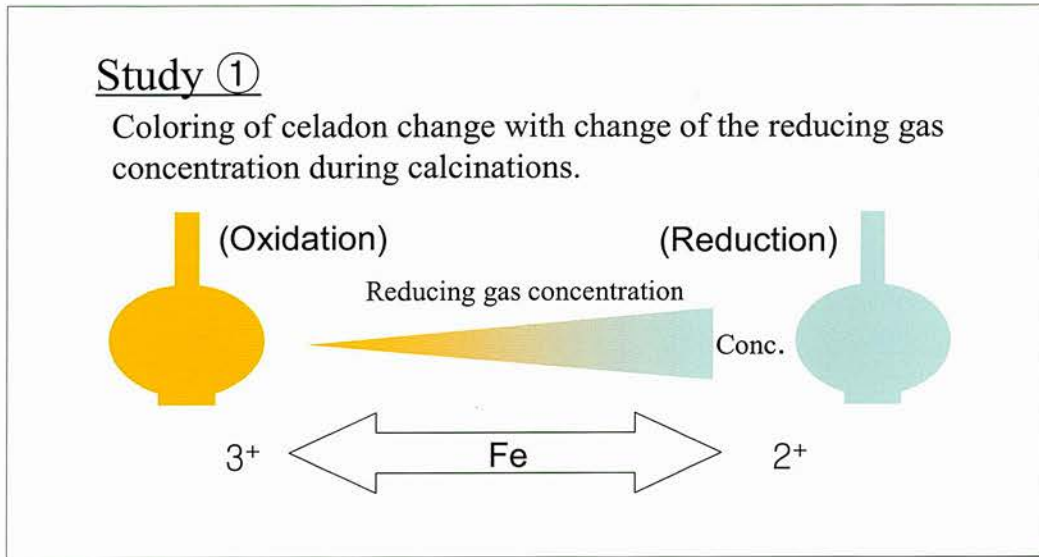


그림 6. 소성시의 환원가스농도의 변화에 따른 청자유의 발색변화

Study ②

Coloring of celadon changes with the differences in basic glaze.



Valence from trivalent to divalent ?

Other factors ?

그림 7. 기초유 조성의 변화에 따른 청자유의 발색변화

2. 실험방법

2-1 청자유 시료 제작

이번 실험에 사용한 3종류의 기초유약 조성(제겔식)을 표 1에 나타내었다. 기초유는 1300℃ 소성에서 모두 무색 투명한 유약이 된다. 이 3종류의 기초유약 조성은 알카리 금속만을 변화시키고 그 외의 조성은 일정하게 하였다. 기초유약 MG에서는 알카리 금속을 MgO와 CaO의 2종류로 하였는데, 이것은 이 유약 조성에서 알카리 금속을 MgO 한 종류로만 하면 유약이 투명유가 아닌 유탁유가 되어 청자유의 색변화에 영향을 미치게 되기 때문에 본 실험에서는 표 1의 조성으로 하였다. 이들 기초유약에 각각 Fe_2O_3 를 2wt% 첨가하여 청자유약으로 하였다. 이 청자유약을 아마쿠사도토로 만든 초벌판에 시유한 후, 소형 강제 대류식 가스가마로 소성시의 환원가스농도를 변화시켜 1300℃에서 소성하여 청자유 시험시료를 제작하였다.

표 1. 기초유 조성 (제겔식)

MG	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.4CaO 0.3MgO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
CA	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7CaO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂
BA	0.3(K ₂ O Na ₂ O) 0.7BaO	0.5Al ₂ O ₃ 5SiO ₂

2-2 색차 측정 및 XAFS 측정

제작한 청자유 시료는 색차계를 이용하여 색차측정(L*a*b*)을 실시하였다. 또한 청자유에 함유된 철의 상태변화(가수변화, 인접원자간 거리 등)는 규슈 싱크로트론광 연구센터(SAGA-LS)의 BL15 XAFS 측정으로 조사하였다.



그림 8. 규슈 싱크로트론광 연구센터 (SAGA-LS)

3. 결과와 고찰

3-1 청자유의 색변화

소성시의 환원가스농도 및 기초유를 변화시켜 제작한 청자유의 시료를 그림 9에 나타내었다. 본 실험에서 시료 소성에 사용한 소형 강제대류식 가스가마는 일반적인 벤츄리 버너의 도염식 가스가마보다 소성시 환원가스 농도의 제어 정확도가 높아, 설정

한 환원가스 농도차 $\pm 0.2\%$ 의 정확도로 조성할 수 있었다. 본 연구에서는 소성시의 산소농도를 a%OF로 표시하고, 환원가스농도($[\text{CO}+\text{H}_2]/2$)를 b%로 표시하였다.

그림 9의 결과에서 보듯이 동일 기초유로 비교한 경우, 소성시의 환원가스 농도가 높아짐에 따라 청자유의 발색이 황색에서 청색으로 서서히 변화하는 것을 알게 되었다. 또한 소성시의 환원가스 농도가 높을수록 청자유 색의 채도가 높아졌다. 기초유의 변화에서는, 유약시료가 MG, CA, BA의 순으로 발색이 황녹색에서 청색으로 변화하는 것을 알았다. 다시 말하면, 각각의 기초유에 함유된 알카리 금속의 원자가 $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Ba}$ 로 커질수록 제작한 청자유의 발색이 황녹색에서 청색으로 변화하였다.

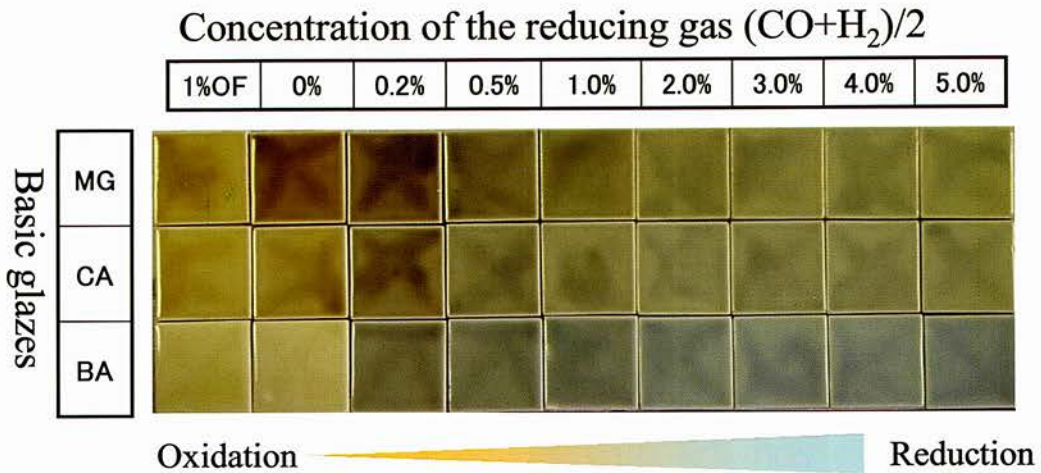


그림 9. 소성 조건 및 유약 조성의 차이에 따른 청자유 발색의 변화

또한 이 청자유 시험편을 색차측정($L^*a^*b^*$)하여 a^* 와 b^* 의 값을 그래프에 나타낸 결과를 그림 10에 나타내었다. a^* 값이 커지면 보다 적색이, 작아지면 보다 녹색이 되는 것을 나타낸다. 또한 b^* 값이 커지면 보다 황색이, 작아지면 보다 청색이 되는 것을 나타낸다. 이 결과에서 볼 수 있듯이 유약시료가 MG, CA, BA의 순으로 황녹색에서 청색으로 변화하는 것을 알게 되었다.

또한 그림 11에 그림 10의 CA값만을 플랫폼하여 확대한 그림을 나타내었다. 이것에서도 보이는 바와 같이 소성시의 환원가스 농도가 높은 시료일수록 유약의 발색이 황색 \rightarrow 청녹색으로 변화한다는 것을 확인할 수 있었다.

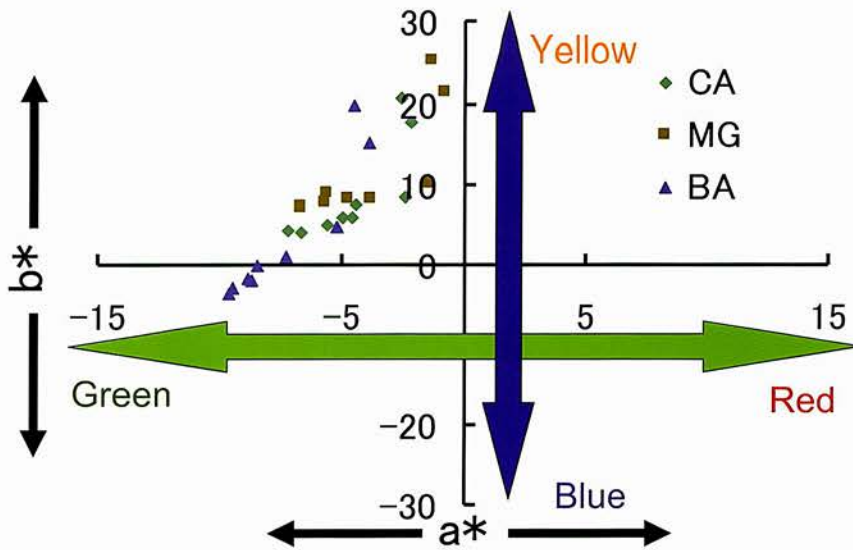


그림 10. 청자유의 발색측정결과
(a*, b*의 값만을 나타냄)

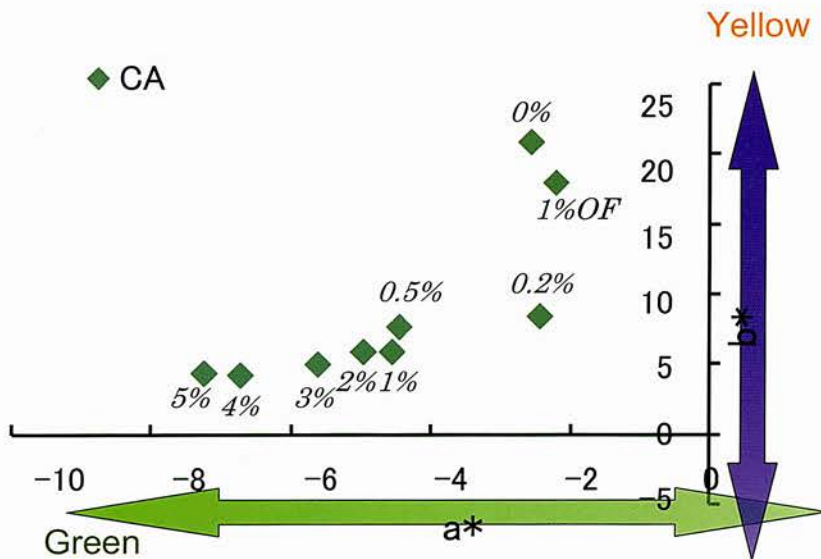


그림 11. 소성시의 환원가스농도 변화에 따른 청자유의 색차측정 결과
(CA유의 값만을 나타냄)

3-2 환원가스 농도의 영향

일반적으로 청자유의 경우, 유약 속에 함유된 발색성분인 철의 일부가 환원소성에 의해 3가에서 2가로 변화함으로써 황색에서 청(녹)색으로 변화한다고 한다. 그래서, 이와 같은 철의 가수변화가 일어나고 있는지 확인하기 위해 싱크로트론광 XAFS(X선 흡수미세구조)측정을 실시하였다(그림 12).

싱크로트론광(Synchrotron Light)이란 진공 중에 광속에 가까운 속도로 직진하는 전자가 그 진행방향이 바뀔 때 발생하는 「빛」을 말하는 것으로, 이 싱크로트론광은 다양한 파장의 전자파를 발생시킬 수 있어서 적외선에서 경X선까지 넓은 파장영역을 커버할 수 있다. 싱크로트론광은 전자의 에너지가 높기 때문에 같은 X선을 비교해도 의료용 텀브겐이나 CT장치 등 종래의 장치에서 발생하는 X선에 비해 10000배 이상이나 밝아진다. 이 강력한 X선을 이용함으로써 예전에는 불가능했던 여러 가지 분석이 가능해졌다.

싱크로트론광을 사용한 XAFS측정은 XANES(X선 흡수단 근방구조)와 EXAFS(광역X선 미세구조)로 크게 나뉘며, XANES 측정결과를 해석하여 물질에 함유된 특정 원소의 전자구조(가수 등)의 정보를 얻을 수 있고, 또한 EXAFS 측정결과를 해석하여 측정원자의 주위 구조(배위수, 인접원자간 거리 등)의 정보를 얻을 수 있다.



그림 12. XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 측정장치

그림 13에 CA유약을 이용하여 소성시의 환원가스농도를 변화시켜 제작한 청자유 시료 및 표준물질인 고순도 Fe_2O_3 , FeO 시료에서 철의 K단의 XAFS(XANES)

측정결과를 나타내었다. 이 결과에서 소성시의 환원가스 농도가 높은 시료가 철의 XANES(X선 흡수단구조) 여기가 저에너지 쪽으로 조금 이동된 것을 알게 되었다. 이것은 소성시의 환원가스 농도가 높은 시료(보다 푸른 유약)가 철의 2가 상태(FeO)에 가까워진 것을 나타낸다.

또한 다른 2종류의 기초유 시료(MG유약, BA유약)에서도 같은 경향이였다. 더욱이 CA유약을 이용하여 소성시의 환원가스 농도를 변화시켜 제작한 청자유 시료에 함유된 철의 K단의 EXAFS측정 해석결과에서 소성시의 환원가스 농도가 높은 시료(보다 푸른 유약) 쪽이 인접 원자수(산소라 가정한 경우)가 감소하는 경향을 보였다($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$). 따라서, 동일 조성의 청자유인 경우, 일반적으로 일컬어지는 「청자유에 함유된 철의 일부는 소성시의 환원가스농도가 커짐에 따라 가수가 3가에서 2가로 변화한다. 이것으로 인해 청자유의 발색이 황색에서 청(녹)색으로 변화한다.」는 것을 XAFS측정에서도 확인할 수 있었다.

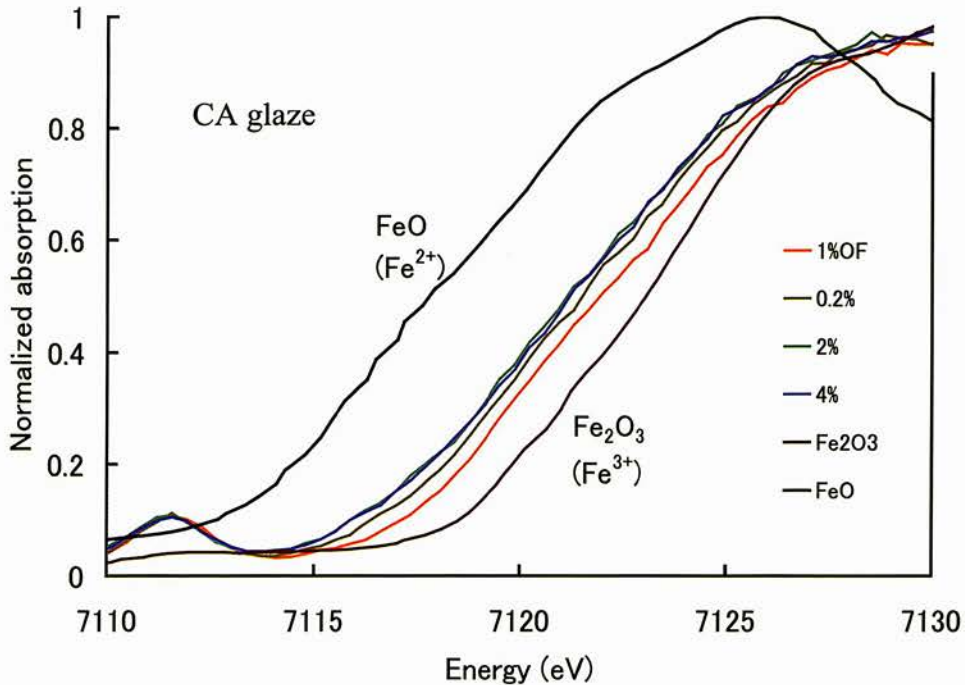


그림 13. 소성시의 환원가스농도 변화에 따른 청자유의 XANES결과 (CA유약)

3-3 기초유 조성의 영향

전술한 바와 같이 기초유의 변화에 따라서도 청자유의 발색은 크게 달라진다. 이것은 기초유의 차이에 의해 철의 가수변화가 일어나거나, 철 원자 주위의 구조 변화에 의해 철의 3b궤도의 에너지 준위차에 변화가 일어, 빛의 흡수파장이 다르기 때문이라고 일컬어진다. 그런 까닭에 기초유 조성의 차이에 따른 청자유에 함유된 철의 상태 변화를 XAFS측정으로 조사하였다. 그림 14에 기초유를 변화시켜 만든 청자유에 포함된 철의 K단의 XAFS(XANES) 측정결과를 나타내겠다. 이 결과에서 알 수 있듯이, 보다 청색이 강한 시료(BA유약)가 철의 XANES 여기가 고에너지 쪽으로 이동되어, 철의 가수가 3가(Fe_2O_3)에 보다 가까워졌다. 이것은 앞에서 말한 동일 조성의 청자유의 경우(보다 청색을 띤 시료가 철의 XANES 여기가 저에너지 쪽으로 이동된다)와 반대의 결과가 되었다.

따라서, 기초유의 차이에 따른 청자유의 발색 변화(황녹색→청녹색)는 철의 가수변화만의 영향은 아니라고 생각된다. 금후, 이들 시료의 철의 K단 EXAFS측정을 실시하여, 데이터 해석에 따라 철 원자와 인접 원자의 원자간 거리 변화 등을 조사하여 색 변화와의 관계를 조사할 예정이다.

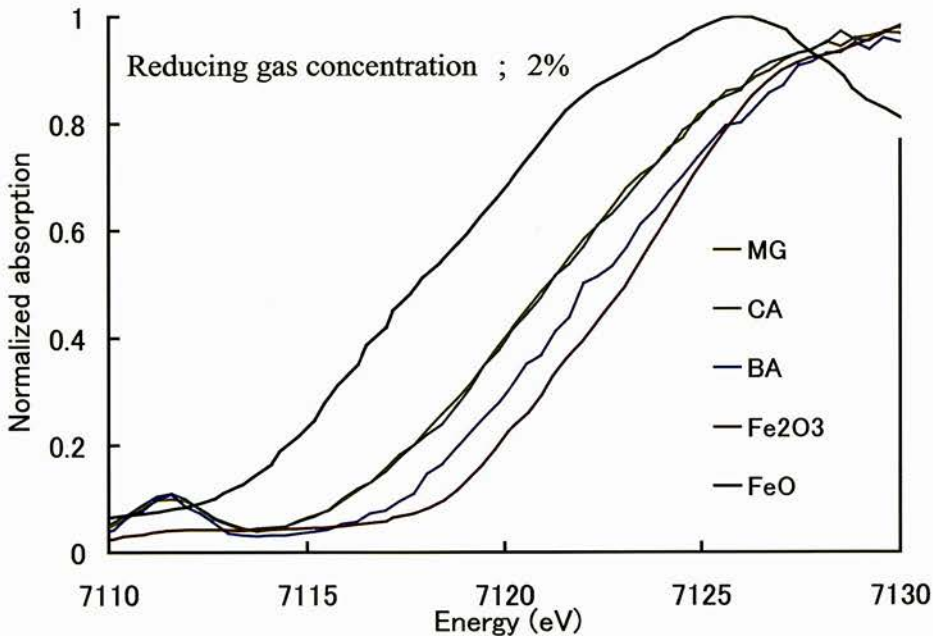


그림 14. 기초유를 변화시켜 제작한 청자유에 함유된 철의 K단의 XAFS(XANES) 측정결과

4. 총정리

동일 유약조성의 경우, 청자유는 소성시의 환원가스 농도가 커짐에 따라 발색이 황색→청(녹)색으로 변화한다. XAFS 측정결과에서 보듯이, 청자유에 함유된 철은 소성시의 환원가스농도가 커짐에 따라 가수가 3가에서 2가로 변화한다고 사료된다. 이것이 청자유 발색의 변화요인이라고 짐작된다. 한편, 청자유(기초유)의 알카리 금속을 변화시킨 경우에는 청자유에 함유된 알카리 금속의 원자량이 커짐에 따라 발색이 황녹색→청녹색으로 변화한다. XAFS측정에서 청자유의 발색은 발색원인 철의 단순한 가수변화만이 발색을 지배하는 것은 아니라는 결과가 나왔다.

청자유의 색변화의 요인으로서, 철 원자 주위의 구조변화가 기인일 가능성이 있기 때문에 앞으로 이들을 XAFS측정에 따라 해석하여 청자유의 발색변화와 철의 상태변화의 관련성을 조사할 예정이다.

감사의 말씀

고려청자학술세미나에서 강연할 기회를 주신 청자박물관 안금식 관장님, 단국대학교 강경인 박사님, 한국세라믹기술원 피재환 박사님, 그리고 세미나 관계자 여러분에게 감사 말씀 드립니다. 또한 이번 연구를 진행함에 있어 규슈 싱크로트론광 연구센터의 히라이 부소장님, 오카지마 그룹장님, 이시지 연구원님을 비롯한 규슈 싱크로트론광 센터의 직원 분들께서 지도 협력해 주셨습니다. 감사 드립니다.

제12회 고려청자학술세미나

청자의 발색특성

인쇄일 2010년 8월 12일

발행일 2010년 8월 13일

기획편집 강진청자박물관

발행 강진청자박물관
전남 강진군 대구면 사당리 127
Tel 061-430-3712

인쇄 애드필기획
Tel 062-603-1428